

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. April 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/31064 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 5/00, 5/08 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMTEALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Str. 1, 60487 Frankfurt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11737 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JUNG, Christian [DE/DE]; Pfarrer-Schober-Ring 4, 96173 Oberhaid (DE). SCHIMAKURA, Toshiaki [JP/JP]; 3-8-9, Kitakta, Fchikawa-shi Chiba-Ken, Chiba (JP). MAURUS, Norbert [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Str. 37, 63225 Langen (DE). DOMES, Heribert [DE/DE]; Sudetenstrasse 27, 35789 Weilmünster (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Oktober 2001 (10.10.2001) (74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
- |              |                               |    |
|--------------|-------------------------------|----|
| 100 50 537.6 | 11. Oktober 2000 (11.10.2000) | DE |
| 101 10 830.3 | 6. März 2001 (06.03.2001)     | DE |
| 101 19 606.7 | 21. April 2001 (21.04.2001)   | DE |
| 101 27 721.0 | 7. Juni 2001 (07.06.2001)     | DE |

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRETREATING AND/OR COATING METALLIC SURFACES WITH A PAINT-LIKE COATING PRIOR TO FORMING AND USE OF SUBSTRATES COATED IN THIS WAY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VORBEHANDLUNG ODER/UND BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN VOR DER UMFORMUNG MIT EINEM LACKÄHNLICHEN ÜBERZUG UND VERWENDUNG DER DERART BESCHICHTETEN SUBSTRATE

(57) Abstract: The invention relates to a method for coating a metallic strip. The strip or optionally, the strip sections produced from said strip in the subsequent process, is/are first coated with at least one anticorrosion layer - according to an alternative form of embodiment, this can be left out - and then with at least one layer of a paint-like coating containing polymers. After being coated with at least one anticorrosion layer or after being coated with at least one layer of a paint-like coating, the strip is divided into strip sections. The coated strip sections are then formed, joined and/or coated with at least one (other) paint-like coating and/or paint coating. The paint-like coating is formed by coating the surface with an aqueous dispersion containing the following in addition to water: a) at least one organic film former containing at least one water-soluble or water-dispersed polymer with an acid value of 5 to 200; b) at least one inorganic compound in particle form with an average particle diameter measured on a scanning electron microscope of 0.005 to 0.3 µm; and c) at least one lubricant and/or at least one corrosion inhibitor. The metallic surface that is optionally coated with at least one anticorrosion layer is brought into contact with the aqueous composition and a film containing particles is formed on the metallic surface, this film then being dried and optionally also hardened, the dried and optionally, also hardened film having a layer thickness of 0.01 to 10 µm. The invention also relates to a corresponding aqueous composition.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines metallischen Bandes, wobei das Band bzw. ggf. die im folgenden Prozeß daraus hergestellten Bandabschnitte zuerst mit mindestens einer Korrosionsschutzschicht - oder in einer alternativen Ausführungsform auch ohne diese - und danach mit mindestens einer Schicht einer lackähnlichen Polymer-haltigen Schicht überzogen wird/werden, wobei das Band nach dem Beschichten mit mindestens einer Korrosionsschutzschicht oder nach dem Beschichten mit mindestens einer Schicht einer lackähnlichen Beschichtung zu Bandabschnitten zerteilt wird, wobei die beschichteten Bandabschnitte dann umgeformt, gefügt oder/und mit mindestens einer (weiteren) lackähnlichen Schicht oder/und Lackschicht beschichtet werden, wobei die lackähnliche Beschichtung gebildet wird durch Beschichten der Oberfläche mit einer wässrigen Dispersion, die neben Wasser a) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthält, b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser und c) mindestens ein Gleitmittel oder/und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die ggf. mit mindestens einer Korrosionsschutzschicht beschichtete metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Partikel enthaltender Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird und ggf. zusätzlich ausgehärtet wird, wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist. Darüber hinaus betrifft die Erfindung auch eine entsprechende wässrige Zusammensetzung.

WO 02/31064 A1



**(81) Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

**Verfahren zur Vorbehandlung oder/und Beschichtung von metallischen  
Oberflächen vor der Umformung mit einem lackähnlichen Überzug und  
Verwendung der derart beschichteten Substrate**

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen  
Oberflächen sowie die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen  
Verfahren hergestellten beschichteten Substrate insbesondere im  
Fahrzeugbau, insbesondere in der Automobilserienfertigung, und für die  
Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten  
10 Elementen in der Fahrzeug-, Luftfahrt- oder Raumfahrtindustrie. Sie betrifft  
insbesondere neue Möglichkeiten der Vorbereitung und Montage von  
Kraftfahrzeugen, indem nicht mehr wie heute üblich die verschiedenen Teile  
der Karosserie zusammenmontiert, gereinigt, phosphatiert und erst  
anschließend mit dem gesamten Lacksystem lackiert werden.

15 Es besteht der Bedarf, die Fertigung von Karossen bzw. ihren Einzelteilen  
sowie von Verkleidungen für Fahrzeuge und Luftfahrzeuge noch stärker zu  
rationalisieren.

Die Korrosionsschutzschicht(en) soll(en) zusammen mit dem Lack oder einer  
lackähnlichen Schicht gut umformbar sein und soll(en) auch nach dem  
20 Umformen einen guten Korrosionsschutz und eine gute Lackhaftung  
aufweisen. Zusätzlich kann es je nach dem Fügeverfahren erforderlich sein,  
daß diese Schicht(en) auch gut clinchbar sind, ohne dadurch stärker zur  
Korrosion zu neigen.

Es gibt bereits zur Herstellung von Lack-beschichteten Blechen ähnliche  
25 Herstellungsverfahren für am Band vorbeschichtete Bleche, die für  
Haushaltsgeräte, Architekturbleche und Möbel genutzt werden. Die  
Anforderungen an diese Bleche sind jedoch deutlich geringer als die  
Anforderungen insbesondere im Automobil- und Flugzeugbau. Denn die

Anforderungen in der Fahrzeug-, Luftfahrt- oder Raumfahrtindustrie an die Festigkeit der beschichteten Bleche, an die Fügetechniken, an den Lackaufbau und die Lackschichteigenschaften wie Brillanz, Glanz, Korrosionsbeständigkeit, Kratzfestigkeit, Lackhaftung und Steinschlagfestigkeit sind deutlich unterschiedlich und beeinflussen das komplexe Fertigungsverfahren. Die hochwertigen Eigenschaften dieser Bleche müssen insbesondere im Bereich der umgeformten und gefügten Partien auch noch ausreichend hoch sein. Üblicherweise werden die gleichen hohen Anforderungen, wie sie heute angelegt werden, an ein geändertes Fertigungsverfahren und einen geänderten Schichtaufbau angelegt, selbst wenn einzelne Schichten dünner als 4 µm sind. Auch die Zusammensetzung der hierzu verwendeten Polymere und Partikel enthaltenden Beschichtung ist nach Kenntnis der Anmelderin neu.

Der Grundlack (Base Coat) für Architekturbleche auf der Außenseite enthält heute oft Chromat, um bei einer relativ geringen Schichtdicke eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu erzielen; hierauf wird normalerweise ein Decklack mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 20 µm appliziert. Auf der Innenseite von Architekturblechen werden oft die gleichen oder ähnlichen Grundlacke wie auf der Vorderseite als Rückseitenlack mit einer Dicke im Bereich von 6 bis 15 µm als einzige Lackschicht aufgebracht. Bisher sind nach Kenntnis der Anmelderin aber noch keine UV-gehärteten Lacke im Haushaltsgeräte- und Architekturbereich bei der Bandbeschichtung im Einsatz.

Die jeweils genutzte Bandanlage kann eine Verzinkungslinie, eine Coil-Coating-Linie oder/und eine andersartige Beschichtungslinie sein wie z.B. eine Lackierlinie beispielsweise in einem Automobilwerk sein, auf der geschnittes Band mit einem Lack oder/und mit einer lackähnlichen Beschichtung lackiert wird, das zuvor auf einer Bandanlage vorbehandelt wurde.

- 3 -

Unter Vorphosphatieren wird ein vorübergehender Schutz metallischer Oberflächen verstanden, wobei die derart beschichteten Substrate danach ggf. beölt, zwischengelagert, umgeformt, nach Entölung z.B. durch Clinchen, Kleben bzw. Schweißen gefügt oder/und erneut z.B. mit Phosphat  
5 vorbehandelt werden können, bevor das Lacksystem aufgetragen wird.

Die Vorbehandlung vor dem Lackieren erfolgt heute, vor allem in der europäischen Automobilindustrie, teilweise ohne absichtliche Chromzugabe und teilweise mit Chromzugabe. Es ist jedoch grundsätzlich bevorzugt, chromfrei oder weitgehend chromfrei, insbesondere insoweit chromfrei, daß  
10 kein Chrom absichtlich zugesetzt wird, zu arbeiten, um dieses giftige Schwermetall zu vermeiden. Andererseits wirkt ein Chromzusatz besonders korrosionsschützend, weil ein Selbstheilungseffekt bei einer verletzten Stelle auftreten kann. Vorzugsweise sind die Vorbehandlungslösungen auch arm oder frei jeweils an Kobalt, Kupfer, Nickel oder/und anderen Schwermetallen.  
15 Aber insbesondere Gehalte an Nickel sind immer noch besonders vorteilhaft und daher praktisch immer z.B. bei Phosphatierungen enthalten. Die Vorbehandlungslösungen können entweder im rinse- oder im no-rinse-Verfahren aufgebracht werden. Beim rinse-Verfahren wird nach dem Applizieren der Lösung - was insbesondere durch Spritzen oder/und  
20 Tauchen erfolgen kann -, wobei sich die Vorbehandlungsschicht ausbildet, gespült. Beim no-rinse-Verfahren wird die Lösung z.B. mit einem Rollcoater aufgetragen und sofort ohne Spülen aufgetrocknet.

Unter einem Base Coat wird ein Lack oder eine lackähnliche Beschichtung verstanden, die den üblicherweise im Karosseriebau eingesetzten  
25 kathodischen Tauchlack (KTL; Elektrotauchlack) ersetzt. Das kann ein Primer, insbesondere ein Gleit-, Schweiß- oder Pretreatment-Primer, sein oder eine andersartige Beschichtung z.B. auf Basis von Silan/Siloxan. Bei Bedarf kann zwischen den Base Coat und den Füller (= Farblack) eine Lackzwischen-schicht aufgebracht werden. Auf den Füller folgt üblicherweise  
30 mindestens ein Klarlack, der die Brillanz verstärkt und auch als Top Coat bezeichnet wird.

Die mit einem Gleitprimer ausgebildete Beschichtung lässt sich aufgrund der guten Gleiteigenschaften, ihrer geringen Reibung und ihrer Flexibilität besonders gut und leicht umformen. Ein Schweißprimer und die daraus hergestellte Beschichtung enthält einen so hohen Anteil an elektrisch leitfähiger Substanz, insbesondere an elektrisch leitfähigen Partikeln, daß ein Zusammenschweißen von zwei Blechen ohne deutlich erhöhten Aufwand möglich ist, selbst wenn dabei zwei lackähnliche Schichten durchkontaktiert werden müssen. Ein Pretreatment-Primer ist ein Primer bzw. eine entsprechende Beschichtung, die auch die korrosionsschützenden Eigenschaften einer Vorbehandlungsschicht ersetzen kann. Dies sind alles lackähnliche Beschichtungen.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer Polymer sowie feine anorganische Partikel enthaltenden wässrigen Zusammensetzung. Ferner betrifft die Erfindung eine entsprechende wässrige Zusammensetzung sowie die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate.

Die bislang am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Oberflächenbehandlung bzw. Vorbehandlung vor der Lackierung von Metallen, insbesondere von Metallband, basieren auf dem Einsatz von Chrom(VI)-Verbindungen zusammen mit diversen Zusatzstoffen. Aufgrund der toxikologischen und ökologischen Risiken, die derartige Verfahren mit sich bringen und darüber hinaus aufgrund der absehbaren gesetzlichen Einschränkungen bezüglich der Anwendung von Chromat-haltigen Verfahren wird schon seit längerer Zeit nach Alternativen zu diesen Verfahren auf allen Gebieten der Metalloberflächenbehandlung gesucht.

Es sind Harzgemische bekannt, bei denen Harze mit anorganischen Säuren abgemischt werden, um auf diese Weise auch einen Beizangriff und somit einen besseren Kontakt der Harzschicht direkt mit der metallischen Oberfläche zu erzielen. Diese Zusammensetzungen haben den Nachteil,

daß aufgrund des Beizangriffes die Kontamination während des Kontaktierens der Behandlungsflüssigkeit (Dispersion) zum Substrat eintritt. Dies führt zur Anreicherung von Metallen in der Behandlungsflüssigkeit und dadurch bedingt zur permanenten Veränderung der chemischen  
5 Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit, wodurch der Korrosionsschutz signifikant beeinträchtigt wird. Diese Metalle werden durch den Beizangriff aus der metallischen Oberfläche der zu behandelnden Substrate herausgelöst.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß sich speziell bei Aluminium bzw. bei  
10 Aluminium-enthaltenden Legierungen die Oberflächen dunkel, u.U. dunkelgrau bis anthrazitfarben verfärben. Die dunkel verfärbten Metalloberflächen sind für dekorative Anwendungen nicht einsetzbar, da die Verfärbung selbst aus ästhetischen Gründen unerwünscht ist. Die Dunkelfärbung ist je nach der Dicke der Schichtauflage mit unterschiedlicher  
15 Intensität sichtbar.

Es bestand daher die Aufgabe, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen vorzuschlagen, das auch für hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten, wie sie für Bänder genutzt werden,  
20 geeignet ist, das weitgehend oder gänzlich frei von Chrom(VI)-Verbindungen anwendbar ist, das möglichst auch frei von anorganischen und organischen Säuren ist und das großtechnisch einsetzbar ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Substraten vorzuschlagen, die auch für die Beschichtung  
25 schnell laufender Bänder geeignet sind, mit dem organische, ausreichend flexible und gleichzeitig ausreichend korrosionsbeständige Beschichtungen aufgebracht werden können, die die Herstellung eines Base Coat und ggfs. auch der nachfolgenden Schichten ermöglichen. Dieses Verfahren soll für die wirtschaftliche und möglichst umweltfreundliche industrielle Umsetzung  
30 geeignet sein.

Außerdem bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Teilen, insbesondere zur Montage von Automobilkarosserien vorzuschlagen, bei denen es möglich ist, einen längeren Teil des Fertigungsprozesses der Teile, ggf. noch als Band, als bisher in einer Bandlinie auszuführen.

5

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Beschichtung eines metallischen Bandes, wobei das Band bzw. ggf. die im folgenden Prozeß daraus hergestellten Bandabschnitte zuerst mit mindestens einer Korrosionsschutzschicht und danach mit mindestens einer Schicht einer  
10 lackähnlichen Polymer-haltigen Schicht überzogen wird/werden, wobei das Band nach dem Beschichten mit mindestens einer Korrosionsschutzschicht oder nach dem Beschichten mit mindestens einer Schicht einer lackähnlichen Beschichtung zu Bandabschnitten zerteilt wird, wobei die beschichteten Bandabschnitte dann umgeformt, gefügt oder/und mit  
15 mindestens einer (weiteren) lackähnlichen Schicht oder/und Lackschicht beschichtet werden, wobei die lackähnliche Beschichtung gebildet wird durch Beschichten der Oberfläche mit einer wässrigen Dispersion, die neben Wasser a) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes Polymer mit einer Säurezahl  
20 im Bereich von 5 bis 200 enthält, b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser und c) mindestens ein Gleitmittel oder/und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die mit mindestens einer  
25 Korrosionsschutzschicht beschichtete metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Partikel enthaltender Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird und ggf. zusätzlich ausgehärtet wird, wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im  
30 Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist.



Die Aufgabe wird außerdem gelöst mit einem Verfahren zur Beschichtung eines metallischen Bandes, wobei das Band mit mindestens einer Schicht einer lackähnlichen Polymer-haltigen Schicht überzogen wird, ohne daß zuvor eine Korrosionsschutzschicht aufgebracht wird, wobei das Band nach  
5 dem Beschichten mit mindestens einer Schicht einer lackähnlichen Beschichtung zu Bandabschnitten zerteilt wird, wobei die beschichteten Bandabschnitte dann umgeformt, gefügt oder/und mit mindestens einer (weiteren) Schicht eines Lacks oder einer lackähnlichen Schicht beschichtet werden, wobei die lackähnliche Beschichtung ausgebildet wird durch  
10 Beschichten der Oberfläche mit einer wässrigen Dispersion, die neben Wasser a) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispersiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthält, b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem  
15 Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser und c) mindestens ein Gleitmittel oder/und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die saubere metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Partikel enthaltender Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der  
20 anschließend getrocknet wird und ggf. zusätzlich ausgehärtet wird, wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist.

Hierbei werden metallische Oberflächen insbesondere von Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn, Zink oder Aluminium, Eisen,  
25 Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn oder/und Zink enthaltenden Legierungen beschichtet. Die verwendete wässrige Zusammensetzung kann hierbei weitgehend oder gänzlich von Chrom(VI)-Verbindungen frei sein. Sie kann zur Vorbehandlung vor einer weiteren Beschichtung wie z.B. Lackierung oder zur Behandlung, bei der der zu beschichtende Körper ggf. -  
30 insbesondere ein Band oder Bandabschnitt - nach der Beschichtung umgeformt wird, dienen. Vor allem soll sie aber zur Ausbildung einer ersten oder/und zweiten lackähnlichen Beschichtung dienen.

Über die zuvor genannten Bestandteile hinaus kann sie ggf. mindestens ein organisches Lösemittel, ggf. mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan, ggf. mindestens ein Vernetzungsmittel insbesondere auf Basis einer basischen Verbindung und ggf. mindestens eine Chrom(VI)-  
5 Verbindung enthalten.

Die Schichtdicke des getrockneten und ggf. auch ausgehärteten Films kann bestimmt werden durch Ablösen einer definierten Fläche des Films und Auswiegen.

Der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film weist vorzugsweise eine  
10 Pendelhärte von 30 bis 190 s, vorzugsweise von 50 bis 180 s, auf, gemessen mit einem Pendelhärteprüfer nach König nach DIN 53157. Die Pendelhärte nach König liegt vorzugsweise im Bereich von 60 bis 150 s, besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 120 s. Bei UV-vernetzba-  
15 ren Beschichtungen treten oft Werte im Bereich von 100 bis 150 s der Pendelhärte auf, während bei den nicht-UV-vernetzba- oder z.B. auf nicht oder kaum chemisch vernetzenden Polymerdispersionen basierenden Beschichtungen können bevorzugt Werte der Pendelhärte im Bereich von 40 bis 80 s auftreten. Die erfindungsgemäß hergestellten Schichten sind nur an  
20 Prüfkörpern mit chemisch gleichartigen, aber ausreichend dicken Schichten zu prüfen, jedoch nicht an dünnen Beschichtungen im Bereich bis zu 10 µm Dicke.

Der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film weist vorzugsweise eine derartige Flexibilität auf, daß beim Biegen über einen konischen Dorn bei einem Dornbiegetest weitestgehend nach DIN ISO 6860 für einen Dorn von  
25 3.2 mm bis 38 mm Durchmesser - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - keine Risse länger als 2 mm entstehen, die bei der anschließenden Benetzung mit Kupfersulfat durch Farbumschlag infolge Kupferabscheidung auf der aufgerissenen metallischen Oberfläche erkennbar werden. Der Nachweis der Flexibilität durch Anwendung des Dornbiegetests und  
30 anschließendem Tauchen der auf diese Weise umgeformten Bereiche in

eine Kupfersulfatlösung zum Erkennen von Fehlstellen gewährt ein reproduzierbares Testergebnis und hat den Vorteil, daß hierzu keine aufwendigen, z.B. 240 h andauernden Korrosionsprüfungen erforderlich sind, die teilweise je nach chemischer Zusammensetzung und Rauheit der metallischen Oberfläche zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann, die  
5 daher nur begrenzt miteinander verglichen werden können. Für diesen Test ist es bei unedleren metallischen Oberflächen wie bei Aluminiumlegierungen erforderlich, vor der Beschichtung die metallische Oberfläche erst einmal beizend zu reinigen, um die Oxidschicht weitestgehend zu entfernen.

10 Erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Ausbildung einer Behandlungsschicht bzw. Vorbehandlungsschicht oder/und einer lackähnlichen Beschichtung:

Vorzugsweise ist die wässrige Zusammensetzung frei von anorganischen Säuren oder/und organischen Carbonsäuren, insbesondere frei von  
15 anorganischen Säuren.

Der organische Filmbildner ist in der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) vorzugsweise in einem Gehalt von 0,1 bis 1000 g/L enthalten, besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 600 g/L, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 550 g/L, insbesondere von 150 bis 450 g/L.  
20 Vorzugsweise werden auf 100 Gewichtsteile Wasser 2 bis 100 Teile des organischen Filmbildners zugegeben, besonders bevorzugt 10 bis 60 Teile, ganz besonders bevorzugt 15 bis 45 Teile. Die höchsten Gehalte an organischem Filmbildner können insbesondere bei UV-härtenden Systemen ohne oder nur mit geringen flüchtigen Anteilen wie organischen Lösemitteln  
25 oder/und Restmonomeren auftreten. Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugt sind vorwiegend oder allein beim Trocknen verfilmte bzw. thermisch-physikalisch gehärtete Beschichtungen.

Die mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform ist in der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) vorzugsweise in einem Gehalt  
30 von 0,1 bis 500 g/L enthalten, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10

bis 200 g/L, ganz besonders bevorzugt von 30 bis 100 g/L. Vorzugsweise werden auf 100 Gewichtsteile Wasser 0,1 bis 50 Teile der mindestens einen anorganischen Verbindung in Partikelform zugegeben, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Teile, ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 10 Teile. Unter den  
5 anorganischen Verbindungen in Partikelform sind insbesondere solche bevorzugt, die die Transparenz der erfindungsgemäßen Beschichtung erhalten, also farblos bzw. weiß sind, wie z.B. Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Silicat, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid, Zinkoxid oder/und Zirkoniumoxid, um den visuellen Charakter der metallischen Oberfläche  
10 möglichst unverfälscht sichtbar zu erhalten.

Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an anorganischen Verbindungen in Partikelform in der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei  $25 : 1$  liegen. Vorzugsweise liegt dieses  
15 Verhältnis in einem Bereich von  $0,05 : 1$  bis  $15 : 1$ , besonders bevorzugt in einem Bereich von  $1 : 1$  bis  $8 : 1$ .

Der Gehalt an mindestens einem Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan beträgt in der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) vorzugsweise 0,1 bis 50 g/L, besonders bevorzugt 0,2 bis 35 g/L, ganz besonders bevorzugt  
20 0,5 bis 20 g/L, insbesondere 1 bis 10 g/L.

Für ein Konzentrat zum Ansetzen der Badlösung in erster Linie durch Verdünnen mit Wasser bzw. für eine Ergänzungslösung zum Einstellen der Badlösung beim längeren Betrieb eines Bades werden vorzugsweise wässrige Zusammensetzungen verwendet, die die meisten oder fast alle  
25 Bestandteile der Badlösung enthält, jedoch nicht die mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform, die bevorzugt separat gehalten und separat zugegeben wird. Auch Reaktions- und Trocknungsbeschleuniger wie z.B. das Morpholinsalz der Paratoluolsulfosäure können vorteilhaft separat zugegeben werden, insbesondere zur Aushärtung bei Polyester-  
30 Melaminharz-Systemen. Das Konzentrat bzw. die Ergänzungslösung weisen

vorzugsweise eine Konzentration auf, die fünfmal bis zehnmal bezüglich der einzelnen Bestandteile so stark angereichert ist wie die Badlösung. In manchen Fällen kann jedoch auch mit dem "Konzentrat" direkt als Badlösung gearbeitet werden, ggf. nach einer geringen Verdünnung um z.B.  
5 5 bis 30 %.

Die wässrige Zusammensetzung, die vorzugsweise weitgehend frei von Chrom(VI)-Verbindungen ist, weist auf Chrom-freien metallischen Oberflächen nur einen Chrom-Gehalt von bis zu 0,05 Gew.-%, auf Chromhaltigen metallischen Oberflächen einen Chrom-Gehalt von bis zu 0,2 Gew.-% auf. Vorzugsweise ist der Lösung oder Dispersion kein Chrom bewußt  
10 zugegeben. Im Bad auftretende Chromgehalte können dann durch Beizangriff aus der metallischen Oberfläche herausgelöst sein, aus Verunreinigungsgehalten in Spuren stammen bzw. eingeschleppt sein aus vorgeschalteten Bädern bzw. aus Behältern und Rohrleitungen kommen.  
15 Vorzugsweise werden auch Gehalte an Cadmium, Nickel, Kobalt oder/und Kupfer äußerst gering gehalten und nicht zugegeben. Üblicherweise ist jedoch für die erfindungsgemäßen Lösungen bzw. Dispersionen der Beizangriff derart gering, daß kein Stahlveredler wie z.B. Chrom oder Nickel aus einer Stahloberfläche herausgelöst werden kann.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der organische Filmbildner in der Form einer Lösung, Dispersion, Emulsion, Mikroemulsion oder/und Suspension vorliegen. Der Begriff Dispersion umfaßt dabei auch die Unterbegriffe Emulsion, Mikroemulsion und Suspension. Der organische Filmbildner kann mindestens ein Kunstharz sein bzw. enthalten,  
25 insbesondere ein Kunstharz auf Basis Acrylat, Butadien, Ethylen, Polyester, Polyurethan, Siliconpolyester, Epoxid, Phenol, Styrol, Harnstoff-Formaldehyd, deren Mischungen oder/und deren Mischpolymerisaten. Hierbei kann es sich um ein kationisch, anionisch oder/und sterisch stabilisiertes Kunstharz bzw. Polymer oder/und deren Lösung handeln.

Vorzugsweise ist der organische Filmbildner ein Kunstharzgemisch oder/und ein Mischpolymerisat, das einen Gehalt an Kunstharz auf Basis Acrylat, Epoxid, Ethylen, Harnstoff-Formaldehyd, Phenol, Polyester, Polyurethan, Styrol oder/und Styrolbutadien enthält, aus dem während bzw. nach der

5 Abgabe von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen ein organischer Film ausgebildet wird. Der organische Filmbildner kann Kunstharz oder/und Polymer auf der Basis von Epoxid, Phenol, Polyacrylat, Polyethylenimin, Polyurethan, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol, Polyvinylpyrrolidon, Polyasparaginsäure oder/und deren Derivate bzw. Copolymere,

10 insbesondere Copolymere mit einer Phosphor enthaltenden Vinylverbindung, enthalten.

Ganz besonders bevorzugt ist ein Kunstharz auf Basis Acrylat oder auf Basis Ethylen-Acrylsäure mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis 95 °C oder ein Kunstharz mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 20 bis 160 °C,

15 insbesondere im Bereich von 60 bis 120 °C.

Die Säurezahl des Kunstharzes/Kunstharzgemisches kann vorzugsweise im Bereich von 10 bis 140 liegen, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 100, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 80. In einem hohen Bereich der Säurezahl ist es üblicherweise nicht notwendig, einen

20 Filmbildner kationisch, anionisch oder/und sterisch zu stabilisieren. Bei einer geringen Säurezahl ist jedoch eine solche Stabilisierung meistens notwendig. Dann ist es vorteilhaft, bereits stabilisierte Kunstharze bzw. deren Gemische einzusetzen.

Das Molekulargewicht des Kunstharzes bzw. des Polymers kann im Bereich

25 von mindestens 1.000 u, vorzugsweise von 5.000 bis 250.000 u, besonders bevorzugt im Bereich von 20.000 bis 200.000 u liegen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der pH-Wert der wässrigen Lösung des organischen Filmbildners ohne Zugabe weiterer Verbindungen vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 12 liegen, besonders bevorzugt im

30 Bereich von 1 bis 6 bzw. 6 bis 10,5, ganz besonders bevorzugt im Bereich

- von 1,5 bis 4 bzw. 7 bis 9, je nachdem, ob im sauren oder eher basischen Bereich gearbeitet wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Kunstharze oft bereits beim Kunstharzhersteller neutralisiert wurden. Vorzugsweise liegt der pH-Wert nur des organischen Filmbildners in einer wässrigen Zubereitung ohne Zugabe weiterer Verbindungen im Bereich von 1 bis 12. Falls jedoch der pH-Wert aufgrund der Lagerung der Kunstharze bzw. der Gemische abgefallen sein sollte, kann es hilfreich sein, den pH-Wert insbesondere der ansonsten einsatzbereiten Lösung/Dispersion z.B. durch Zugabe von Natronlage wieder in einen alkalischeren Bereich zu bringen.
- 10 Der organische Filmbildner kann auch so zusammengesetzt sein, daß er (nur) wasserlösliches Kunstharz oder/und Polymer enthält, insbesondere solches, das in Lösungen mit pH-Werten  $\leq 5$  stabil ist.

- Der organische Filmbildner enthält vorzugsweise (nur) Kunstharz oder/und Polymer, das Carboxyl-Gruppen aufweist. Die Carboxyl-Gruppen lassen sich u.a. durch Ammoniak, Amine - insbesondere Alkanolamine - oder/und Alkalimetallverbindungen neutralisieren und zu einer wässrigen Lösung mit einem gut wasserverdünnbaren Kunstharz umsetzen, das vorher unter Normalbedingungen nicht wasserlöslich ist. Zur Vernetzung der Carboxylgruppen-haltigen Kunstharze wird vorteilhafterweise Melamin-Formaldehyd zur chemischen Vernetzung zugegeben.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann es bevorzugt sein, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens ein teilhydrolysiertes oder gänzlich hydrolysiertes Silan bzw. mindestens ein Siloxan enthält. Das bietet dann den Vorteil, daß Haftbrücken zwischen dem Substrat und dem getrockneten Schutzfilm sowie zu möglicherweise nachträglich aufgetragenen Lackschichten oder/und Kunststoffbeschichtungen entstehen, wodurch auch eine verbesserte Lackhaftung erzielt wird. Ein weiterer Vorteil ist, daß geeignete Silane/Siloxane haftbrückenähnliche Vernetzungen innerhalb des getrockneten Schutzfilmes erzeugen, die die Festigkeit oder/und die Flexibilität des Beschichtungsverbundes sowie die Haftung zum

Substrat wesentlich verbessern, wodurch bei vielen Lacksystemen eine verbesserte Haftung erzielt wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann es bevorzugt sein, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens ein teilhydrolysiertes oder gänzlich hydrolysiertes Silan enthält. Das bietet  
5 dann den Vorteil, daß bei vielen Lacksystemen eine verbesserte Haftung erzielt wird. Das Silan kann ein Acyloxysilan, ein Alkylsilan, ein Alkyltrialkoxysilan, ein Aminosilan, ein Aminoalkylsilan, ein Aminopropyltrialkoxysilan, ein Bis-Silyl-Silan, ein Epoxysilan, ein Fluoroalkylsilan, ein Glycidoxysilan wie z.B. ein Glycidoxyalkyltrialkoxysilan,  
10 ein Isocyanato-Silan, ein Mercapto-Silan, ein (Meth)acrylato-Silan, ein Mono-Silyl-Silan, ein Multi-Silyl-Silan, ein Bis-(trialkoxysilyl-propyl)amin, ein Bis-(trialkoxysilyl)ethan, ein Schwefel enthaltendes Silan, ein Bis-(trialkoxysilyl)propyltetrasulphan, ein Ureidosilan wie z.B. ein (Ureidopropyltrialkoxysilyl)silan oder/und ein Vinylsilan, insbesondere ein  
15 Vinyltrialkoxysilan oder/und ein Vinyltriacetoxysilan, sein. Es kann z.B. mindestens ein Silan im Gemisch mit einem Gehalt an mindestens einem Alkohol wie Äthanol, Methanol oder/und Propanol von bis zu 8 Gew.-% bezogen auf den Silan-Gehalt sein, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 0,5  
20 Gew.-%, ggf. mit einem Gehalt an anorganischen Partikeln, insbesondere in einem Gemisch aus mindestens einem Amino-Silan wie z.B. Bis-Amino-Silan mit mindestens einem Alkoxy-Silan wie z.B. Trialkoxy-Silyl-Propyl-Tetrasulfan oder ein Vinylsilan und ein Bis-Silyl-Aminosilan oder ein Bis-Silyl-Polyschwefelsilan und/oder ein Bis-Silyl-Aminosilan oder ein Aminosilan und  
25 ein Multi-Silyl-funktionelles Silan. Die wässrige Zusammensetzung kann dann auch alternativ oder ergänzend mindestens ein den o.g. Silanen entsprechendes Siloxan enthalten. Bevorzugt sind solche Silane/Siloxane, die eine Kettenlänge im Bereich von 2 bis 5 C-Atomen aufweisen und eine funktionelle Gruppe aufweisen, die zur Reaktion mit Polymeren geeignet ist.  
30 Ein Zusatz von mindestens einem Silan oder/und Siloxan kann dazu günstig sein, Haftbrücken auszubilden oder die Vernetzung zu fördern.



Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver, eine Dispersion oder eine Suspension zugesetzt, wie z.B. ein Carbonat, ein Oxid, ein Silicat oder ein Sulfat, insbesondere kolloidale oder/und amorphe Partikel. Als anorganische Verbindung in Partikelform sind Partikel auf Basis von mindestens einer

5 Verbindung des Aluminiums, Bariums, Cers, Kalziums, Lanthans, Siliciums, Titans, Yttriums, Zinks oder/und Zirkoniums besonders bevorzugt, insbesondere Partikel auf Basis von Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Cerdioxid, Siliciumdioxid, Silicat, Titanoxid, Yttriumoxid, Zinkoxid oder/und Zirkonoxid.

10 Vorzugsweise werden als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 6 nm bis 200 nm verwendet, besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 150 nm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 90 nm, noch stärker bevorzugt im Bereich von 8 bis 60 nm, vor allem bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 nm. Diese

15 Partikel können auch in Form von Gel oder Sol vorliegen. Die Partikel können z.B. alkalisch stabilisiert sein, um eine bessere Dispergierung zu erzielen. Ein Zusatz von Bor zur Dispergierung der anorganischen Verbindung in Partikelform war nicht erforderlich und ist auch bei den Beispielen nicht verwendet worden. Es ist bevorzugt, daß größere Partikel

20 eine eher plättchenförmige oder längliche Kornform aufweisen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auch mindestens ein organisches Lösemittel zugesetzt werden. Als organisches Lösemittel für die organischen Polymere kann mindestens ein wassermischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether bzw. N-Methylpyrrolidon oder/und

25 Wasser verwendet werden, im Falle der Verwendung eines Lösemittelgemisches insbesondere eine Mischung aus mindestens einem langkettigen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und Butandiol mit Wasser. Vorzugsweise wird jedoch in vielen Fällen nur Wasser ohne jegliches organisches Lösemittel zugegeben.

30 Der Gehalt an organischem Lösemittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 5 Gew.-%; ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 3 Gew.-%. Für die Bandherstellung ist es bevorzugt, eher nur Wasser

und keine organischen Lösemittel einzusetzen, evtl. außer geringen Mengen an Alkohol.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann als Gleitmittel, das auch als Umformmittel dienen kann, mindestens ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Polyethylene und Polypropylene zugesetzt werden, insbesondere ein oxidiertes Wachs. Es ist besonders vorteilhaft, das Wachs als wässrige bzw. als kationisch, anionisch oder/und sterisch stabilisierte Dispersion einzusetzen, weil es dann in der wässrigen Zusammensetzung leicht homogen verteilt gehalten werden kann. Der Schmelzpunkt des als Gleitmittel eingesetzten Wachses liegt bevorzugt im Bereich von 40 bis 165 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 160 °C, insbesondere im Bereich von 120 bis 150 °C. Besonders vorteilhaft ist es, zusätzlich zu einem Gleitmittel mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 120 bis 165 °C ein Gleitmittel mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 bis 95 °C oder mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von - 20 bis + 60 °C zuzusetzen, insbesondere in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-%, des Gesamtfeststoffgehalts. Letzteres kann auch allein vorteilhaft eingesetzt werden. Vorzugsweise ist das mindestens eine Gleitmittel, das auch gleichzeitig ein Umformmittel sein kann, in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 25 g/L und besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 15 g/L in der wässrigen Zusammensetzung enthalten. Ein Wachsgehalt ist jedoch nur vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Beschichtung eine Behandlungsschicht ist, da der Wachsgehalt in einer Vorbehandlungsschicht bei der Lackierung nachteilig sein kann. Es kann ein Gleit- oder/und Umformmittel zugesetzt werden zur Verringerung des Reibungskoeffizienten der Beschichtung, insbesondere beim Umformen. Hierzu empfehlen sich u.a. Paraffin, Polyethylen bzw. oxidiertes Polyethylen.

Die Säuregruppen des Kunstharzes oder/und des Polymers können mit Ammoniak, mit Aminen - insbesondere Alkanolaminen - wie z.B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit Alkalimetallverbindungen wie z.B. Natriumhydroxid neutralisiert sein.

Die erfindungsgemäße Lösung bzw. Dispersion zum Beschichten kann mindestens einen Korrosionsinhibitor, insbesondere auf Basis von Amin(en), enthalten. Der Korrosionsinhibitor kann mindestens eine organische Gruppe oder/und mindestens eine Amino-Gruppe aufweisen. Er kann eine  
5 organische Verbindung bzw. eine Ammonium-Verbindung, insbesondere ein Amin bzw. eine Amino-Verbindung, sein wie z.B. ein TPA-Amin-Komplex, ein Phosphonat, eine Polyasparaginsäure, ein Thioharnstoff, ein Zr-Ammonium-carbonat, Benzotriazol, ein Tannin, ein elektrisch leitfähiges Polymer wie z.B. ein Polyanilin oder/und deren Derivate enthalten. Dieser Inhibitor kann  
10 mindestens ein Alkanolamin, vorzugsweise ein langkettiges Alkanolamin, oder/und mindestens ein Thiol sein. Er ist vorzugsweise bei Raumtemperatur nicht leichtflüchtig. Ferner kann es vorteilhaft sein, wenn er in Wasser gut löslich oder/und in Wasser gut dispergierbar ist, insbesondere mit mehr als 20 g/L. Besonders bevorzugt sind u.a. Alkylaminoethanole wie  
15 Dimethylaminoethanol bzw. Komplexe auf Basis von einem TPA-Amin wie N-Ethylmorpholin-Komplex mit 4-Methyl- $\gamma$ -oxo-benzinbutansäure. Dieser Korrosionsinhibitor kann zugesetzt werden, um eine stärkere Korrosionsinhibition zu bewirken oder noch weiter zu verstärken. Er ist besonders vorteilhaft, wenn unverzinkte Stahloberflächen, insbesondere  
20 kaltgewalzter Stahl (CRS), beschichtet werden sollen. Er ist vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 50 g/L und besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 20 g/L in der wässrigen Zusammensetzung enthalten bzw. vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 2  
25 Gew.-Teilen, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1,2 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser.

Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an Gleitmittel in der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei  $^3 2 : 1$  liegen.  
30 Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis in einem Bereich von  $3 : 1$  bis  $50 : 1$ , besonders bevorzugt in einem Bereich von  $10 : 1$  bis  $20 : 1$ .

Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an mindestens einem Korrosionsinhibitor in der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei <sup>2</sup> 500 : 1 liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis in einem Bereich von 5 : 1 bis 400 : 1, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 : 1 bis 100 : 1.

Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung ist vorzugsweise frei von Zusätzen an freiem Fluorid, an Komplexfluorid wie z.B. Hexafluorotitansäure oder Hexafluorozirkonsäure oder/und an anderweitig gebundenem Fluorid.

10 Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten u.a. mindestens ein Mischpolymerisat z.B. auf Basis von Acryl-Polyester-Polyurethan, Styrol oder/und Ethylen-Acryl als Filmbildner, mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform insbesondere auf Basis von Aluminiumoxid, Aluminiumphosphid, Eisenoxid, Eisenphosphid, Glimmer, 15 Lanthanidoxid(en) z.B. auf Basis Ceroxid, Molybdänsulfid, Graphit, Ruß, Silicat, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid, Zinkoxid oder/und Zirkoniumoxid, mindestens ein Vernetzungsmittel, mindestens einen Korrosionsinhibitor und ggf. weitere Zusätze wie u.a. mindestens ein Silan/Polysiloxan. Die Partikel mit einer höheren oder hohen elektrischen 20 Leitfähigkeit können für die Anwendung zum Schweißen auch so ausgewählt werden, daß sie eine solche mittlere Partikelgröße aufweisen, daß sie ggf. aus der erfindungsgemäßen Schicht etwas stärker herausragen.

Die erfindungsgemäße Lösung bzw. Dispersion zum Beschichten kann mindestens ein Vernetzungsmittel insbesondere auf Basis einer basischen 25 Verbindung enthalten, um die Resistenz gegen angreifende Medien wie Chemikalien und Witterungseinflüsse sowie gegen mechanische Beanspruchungen zu bewirken und um die Farbstabilität insbesondere bei Aluminium und Aluminium-haltigen Oberflächen bei hoher Luftfeuchtigkeit bzw. Feuchtraumbeanspruchung zu sichern und das Darkening zu 30 vermeiden. Vorteilhaft sind vor allem Vernetzungsmittel auf Basis von Titan,

Hafnium oder/und Zirkonium bzw. solche auf Basis von Carbonat oder Ammoniumcarbonat, vor allem auf Basis von Titan oder/und Zirkonium. Es ist vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 30 g/L und besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 10 g/L in der wässrigen Zusammensetzung enthalten bzw. vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-Teilen, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,6 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser.

Außerdem ist es vorteilhaft, mindestens ein Netzmittel zuzusetzen, um den Naßfilm gleichmäßig in der flächigen Ausbreitung und in der Schichtdicke sowie dicht und ohne Fehlstellen aufbringen zu können. Grundsätzlich sind viele Netzmittel hierfür geeignet, vorzugsweise Acrylate, Silane, Polysiloxane, langkettige Alkohole, die die Oberflächenspannung der wässrigen Zusammensetzung herabsetzen. In vielen Fällen wird der Zusatz eines Entschäumers notwendig sein. Zur besseren Verfilmung der polymeren Partikel der wässrigen Zusammensetzung während der Trocknung kann, insbesondere als temporärer Weichmacher der Polymerpartikel, ein langkettiger Alkohol, vorzugsweise ein Butandiol, insbesondere auf Basis von Triäthylenglykol oder Tripropylenglykol, dienen. Grundsätzlich sind die hierbei zusetzbaren und hilfreichen Additive dem Fachmann bekannt.

Die wässrige Zusammensetzung kann gegebenenfalls jeweils mindestens ein Biozid, einen Entschäumer, ein Netzmittel oder/und mindestens einen weiteren Zusatz wie er für Lacke oder lackähnliche Zusammensetzungen typisch ist, enthalten.

Metallische Substrate bzw. metallisch beschichtete Substrate, ihre Behandlung/Vorbehandlung, ihre Beschichtung mit der lackähnlichen Beschichtung und der weitere Verfahrensablauf:

Der Begriff "saubere metallische Oberfläche" bedeutet hierbei eine ungereinigte metallische, z.B. frisch verzinkte Oberfläche, bei der keine Reinigung notwendig ist, bzw. eine frisch gereinigte Oberfläche.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die wässrige  
5 Zusammensetzung durch Aufwalzen, Fluten, Aufrakeln, Spritzen, Sprühen, Streichen oder Tauchen, auch Tauchen bei erhöhter Temperatur der wässrigen Zusammensetzung, und ggf. durch nachfolgendes Abquetschen z.B. mit einer Rolle aufgetragen werden.

Die wässrige Zusammensetzung kann einen pH-Wert im Bereich von 0,5  
10 bis 12, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 6 bzw. 7 bis 9, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 4 bzw. 6 bis 10,5 aufweisen, je nachdem, ob im sauren oder eher basischen Bereich gearbeitet wird.

Die wässrige Zusammensetzung kann insbesondere bei einer Temperatur  
15 im Bereich von 5 bis 50 °C auf die metallische Oberfläche aufgebracht werden, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 40 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 18 bis 25 °C, bzw. bei 30 bis 95 °C.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die metallische Oberfläche bei  
der Applikation der Beschichtung auf Temperaturen im Bereich von 5 bis 120  
°C, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 60 °C, ganz bevorzugt von 18 bis 25  
20 °C gehalten werden, bzw. bei 50 bis 120 °C.

Das Endtrocknen kann bei derartigen Filmen viele Tage andauern, während  
die wesentliche Trocknung bereits in wenigen Sekunden vollzogen werden  
kann. Das Aushärten kann dabei u.U. über mehrere Wochen dauern, bis der  
Endtrocknungs- und Aushärtungszustand erreicht ist, wobei eine Verfilmung  
25 oder/und eine Vernetzung auftreten kann. Bei Bedarf kann der Aushärtungszustand zusätzlich durch Beschleunigung der Vernetzung durch Bestrahlung z.B. mit UV-Strahlung oder durch Erwärmen beschleunigt bzw. verstärkt werden oder/und auch durch Zusatz von und Reaktion mit z.B. freie

NCO-Gruppen-haltigen Verbindungen mit den Carboxylgruppen der Carboxylgruppen-haltigen Polymere.

Weiterhin kann die beschichtete metallische Oberfläche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 400 °C, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 120 °C bzw. im Bereich von 140 bis 350 °C, ganz besonders bevorzugt bei 60 bis 100 °C bzw. bei 160 bis 300 °C PMT (peak-metal-temperature) getrocknet werden - je nach chemischer Zusammensetzung der organischen Filmbildner. Die notwendige Verweilzeit beim Trocknen ist im wesentlichen umgekehrt proportional zur Trockentemperatur: Z.B. bei bandförmigem Material 1 bis 3 s bei 100 °C bzw. 1 bis 20 s bei 250 °C je nach der chemischen Zusammensetzung der Kunstharze bzw. Polymere oder 30 min bei 20 °C, während Polyesterharze mit freien Carboxylgruppen in Kombination mit Melamin-Formaldehydharzen nicht bei Temperaturen unter 120 °C getrocknet werden können. Andererseits müssen beschichtete Formteile u.a. je nach Wanddicke deutlich länger getrocknet werden. Zum Trocknen eignen sich insbesondere Trockeneinrichtungen auf Basis von Umluft, Induktion, Infrarot oder/und Mikrowellen.

Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Beschichtung liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 6 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5 µm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 4 µm, insbesondere im Bereich von 0,7 bis 2 µm.

Vorzugsweise liegen die Flächenanteile der enthafteten Fläche bei dem T-Bend-Test an mit Coil Coating-Lack beschichteten Formteilen (Blechen) bei bis zu 8 %, besonders bevorzugt bei bis zu 5 %, ganz besonders bevorzugt bei bis zu 2 %, wobei jedoch die besten Werte bei näherungsweise 0 % liegen, so daß dann üblicherweise nur Risse auftreten. Hierfür kann vorzugsweise ein Coil-Coating-Lack auf Basis von Silicon-Polyester eingesetzt werden, insbesondere für vergleichende Tests in für beschichtete Coils typischen Prüfungen. Die Reißfreiheit bzw. die Größe der Risse ist

hierbei jedoch auch wesentlich von der Beschaffenheit des eingesetzten Lackes abhängig.

Bei der Beschichtung von Bändern können die beschichteten Bänder zu einem Coil (Bandspule) aufgewickelt werden, ggf. nach einer Abkühlung auf  
5 eine Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C.

Auf den teilweise oder gänzlich getrockneten bzw. ausgehärteten Film kann jeweils mindestens eine Beschichtung aus Lack, lackähnlicher Beschichtung, Polymer, Lackfarbe, funktionelle Kunststoffbeschichtungen, Klebstoff  
oder/und Klebstoffträger wie z.B. eine Selbstklebefolie aufgebracht werden,  
10 insbesondere ein Naßlack, ein Pulverlack, eine Kunststoffbeschichtung, ein Klebstoff u.a. zur Folienbeschichtung.

Die erfindungsgemäß mit der wässrigen Zusammensetzung beschichteten Metallteile, insbesondere Bänder oder Bandabschnitte, können umgeformt, lackiert, mit Polymeren wie z.B. PVC beschichtet, bedruckt, beklebt,  
15 heißgelötet, geschweißt oder/und durch Clinchen oder andere Fügetechniken miteinander oder mit anderen Elementen verbunden werden. Diese Verfahren sind für die Beschichtung von metallischem Band für Architekturanwendungen grundsätzlich bekannt. In der Regel wird zuerst lackiert oder anderweitig beschichtet und danach umgeformt. Wenn die  
20 erfindungsgemäße Beschichtung lackiert oder mit Kunststoff beschichtet ist können Löt- bzw. Schweißverbindungen nicht hergestellt werden, ohne daß die Beschichtungen wenigstens lokal entfernt werden.

Das mit der wässrigen Zusammensetzung erfindungsgemäß beschichtete Teil mit einer metallischen Oberfläche kann ein Draht, eine Drahtwicklung,  
25 ein Drahtgeflecht, ein Stahlband, ein Blech, eine Verkleidung, eine Abschirmung, eine Karosserie oder ein Teil einer Karosserie, ein Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, eine Abdeckung, ein Gehäuse, eine Lampe, eine Leuchte, ein Ampelelement, ein Möbelstück oder Möbelement, ein Element eines Haushaltsgeräts, ein Gestell, ein  
30 Profil, ein Formteil komplizierter Geometrie, ein Leitplanken-, Heizkörper-



oder Zaunelement, eine Stoßstange, ein Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, ein Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder ein Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell sein. Die erfindungsgemäß beschichteten Substrate können  
5 insbesondere in der Fahrzeug-, Luftfahrt- oder Raumfahrtindustrie, im Bauwesen oder im Gerätebau, vor allem für Haushaltsgeräte, eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine Alternative zu den genannten Chromat-reichen sowie Säure-freien bzw. Säure-haltigen Verfahren dar,  
10 insbesondere im Bereich der Oberflächenvorbehandlung von Metallband vor der Lackierung, und liefert im Vergleich zu ihnen ähnlich gute Ergebnisse hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können weitgehend oder gänzlich frei sein nicht nur von Chrom(VI)-Verbindungen, sondern auch von Chrom(III)-Verbindungen, ohne  
15 dadurch an Qualität zu verlieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch auch vorteilhaft mit einem Gehalt an mindestens einer chromhaltigen Verbindung eingesetzt werden, wenn der Korrosionsschutz in großer Breite und mit hoher Sicherheit erhalten bleiben soll, besonders an Beschädigungen der Schutzschicht, die  
20 durch mechanische Beanspruchungen während Transport, Lagerung und Montage der mit der erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit auf der Substrat-oberfläche behandelten Substrate verursacht werden können. Dann können beispielsweise Natriumbichromat, Kaliumbichromat oder/und Ammoniumbichromat zugesetzt werden. Der Gehalt an Chrom(VI)-  
25 Verbindungen beträgt dann vorzugsweise 0,01 bis 100 g/l, besonders bevorzugt, 0,1 bis 30 g/l.

Darüberhinaus ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung der in herkömmlicher Weise gereinigten Metalloberfläche ohne eine darauf folgende Nachbehandlung wie dem Spülen mit Wasser oder  
30 einer geeigneten Nachspüllösung einzusetzen. Das erfindungsgemäße

Verfahren ist insbesondere für die Applikation der Behandlungslösung mittels Abquetschwalzen bzw. mittels eines sog. Rollcoaters geeignet, wobei die Behandlungslösung unmittelbar nach der Applikation ohne weitere, zwischengeschaltete Verfahrensschritte eingetrocknet werden kann (Dry-In-Place-Technologie). Dadurch wird das Verfahren z.B. gegenüber herkömmlichen Spritz- bzw. Tauchverfahren, insbesondere solchen mit anschließenden Spülgängen wie z.B. einer Chromatierung oder Zinkphosphatierung, erheblich vereinfacht, und es fallen nur geringste Mengen an Spülwasser zur Anlagenreinigung nach dem Arbeitsende an, weil kein Spülprozeß nach der Applikation notwendig ist, was auch gegenüber den bereits etablierten, im Spritzverfahren mit Nachspüllösungen arbeitenden chromfreien Verfahren einen Vorteil darstellt. Diese Spülwässer können einem neuen Ansatz der Badlösung wieder zugesetzt werden.

Dabei ist es gut möglich, die erfindungsgemäße polymere, ggf. chromatfreie, Beschichtung ohne vorhergehenden Auftrag einer zusätzlichen Vorbehandlungsschicht einzusetzen, so daß ein hervorragender dauerhafter Schutz der metallischen Oberflächen und insbesondere auf AlSi-, ZnAl- wie Galfan®, AlZn- wie Galvalume®, ZnFe-, ZnNi- wie Galvanneal® und anderen Zn-Legierungen als metallische Beschichtungen bzw. Al- und Zn-Beschichtungen möglich ist, der durch Auftrag einer Polymer-haltigen Beschichtung erzielt werden kann. Darüber hinaus hat sich die erfindungsgemäße Beschichtung auch bei stärker korrosionsanfälligen metallischen Oberflächen wie solchen aus Eisen- und Stahl-Legierungen, insbesondere bei kaltgewalztem Stahl, gut bewährt, wobei es dann vorteilhaft ist, mindestens einen Korrosionsinhibitor der wässrigen Zusammensetzung zuzusetzen. Hierdurch kann die Flash-Rust-Bildung während der Trocknung der Behandlungsflüssigkeit auf kaltgewalztem Stahl (CRS) unterbunden werden.

Somit ist ein kostengünstiger und umweltfreundlicher Korrosionsschutz erzielbar, der auch nicht einer kostspieligen UV-Aushärtung bedarf, sondern allein mit der Trocknung und Verfilmung bzw. mit der "gewöhnlichen

chemischen" Aushärtung, die oft als "thermische Vernetzung" bezeichnet wird, ausreichend aushärtbar ist. In manchen Fällen kann es jedoch von Interesse sein, in einem bestimmten Prozeßschritt schnell eine härtere Beschichtung zu erhalten. Dann kann es vorteilhaft sein, daß mindestens ein

5 Photoinitiator zugesetzt und mindestens eine UV-härtbare Polymerkomponente ausgewählt wird, um eine teilweise Vernetzung auf der Basis von aktinischer Strahlung, insbesondere von UV-Strahlung, zu erzielen. Dann kann die erfindungsgemäße Beschichtung teilweise durch aktinische Strahlung und teilweise durch Trocknen und Verfilmen bzw. durch

10 thermische Vernetzung zur Aushärtung gebracht werden. Das kann insbesondere beim Applizieren auf schnell laufenden Bandanlagen bzw. für die erste Vernetzung (= Aushärtung) von Bedeutung sein. Der Anteil der sog. UV-Vernetzung kann dabei 0 bis 50 % der gesamten möglichen Aushärtung betragen, vorzugsweise 10 bis 40 %.

15 Die erfindungsgemäße polymere und weitgehend oder gänzlich chromatfreie Beschichtung hat weiterhin den Vorteil, daß sie - insbesondere bei einer Schichtdicke im Bereich von 0,5 bis 3 µm - transparent und hell ist, so daß durch die Beschichtung hindurch der metallische Charakter und die typische Struktur z.B. einer verzinkten bzw. einer Galvalume®-Oberfläche genau und

20 unverändert oder nahezu unverändert erkennbar bleibt. Außerdem sind derartig dünne Beschichtungen noch problemlos schweißbar.

Die erfindungsgemäße polymere Beschichtung ist darüber hinaus sehr gut verformbar, da sie so eingestellt werden kann, daß sie sich nach dem Beschichten, Trocknen und Aushärten sowie ggf. auch auf Dauer in einem

25 relativ plastischen und nicht in einem harten, spröden Zustand befindet.

Die erfindungsgemäße Polymer-haltige Beschichtung läßt sich mit den meisten Lacken bzw. Kunststoffen gut überlackieren. Die erfindungsgemäße Polymer-haltige Beschichtung kann nachlackiert werden oder mit Kunststoff wie PVC beschichtet werden durch Auftragsverfahren wie z.B.

30 Pulverlackieren, Naßlackieren, Fluten, Rollen, Streichen oder Tauchen.

Meistens weisen die dadurch erzeugten ausgehärteten Beschichtungen, die auf die erfindungsgemäße Polymer-haltige Beschichtung aufgetragen werden, wobei oft auch zwei oder drei Lack- oder Kunststoffschichten aufgebracht werden können, eine Gesamtschichtdicke im Bereich von 5 bis  
5 zu 1500  $\mu\text{m}$  auf.

Die erfindungsgemäße polymere Beschichtung ist auch z.B. mit Polyurethan-Isolierschaum problemlos hinterschäumbar für die Herstellung von 2-Blech-Sandwichelementen oder mit den üblichen Konstruktionsklebstoffen, wie sie z.B. im Fahrzeugbau eingesetzt werden, gut verklebbar.

10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können vor allem als Primerschichten eingesetzt werden. Sie eignen sich hervorragend ohne, aber auch mit mindestens einer vorher aufgetragenen Vorbehandlungsschicht. Diese Vorbehandlungsschicht kann dann u.a. eine Beschichtung auf Basis von Phosphat, insbesondere ZnMnNi-Phosphat,  
15 oder auf Basis von Phosphonat, Silan oder/und einem Gemisch auf Basis von Fluoridkomplex, Korrosionsinhibitor, Phosphat, Polymer oder/und fein verteilten Partikeln sein.

Mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen werden Vorbehandlungsschichten bzw. Primerschichten erzielt, die zusammen mit  
20 dem nachfolgend aufgetragenen Lack ein Beschichtungssystem ergeben, das den besten chromhaltigen Beschichtungssystemen gleichwertig ist.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen sind sehr preiswert, umweltfreundlich und gut großtechnisch einsetzbar.

Es war überraschend, daß mit einer erfindungsgemäßen  
25 Kunstharzbeschichtung trotz einer Schichtdicke von nur ca. 0,5 bis 1,5  $\mu\text{m}$  ein außerordentlich hochwertiger chromfreier Film hergestellt werden konnte, der die Substratoberflächen nicht verfärbt und einen außerordentlich guten Korrosionsschutz ergibt. Weiterhin war es überraschend, daß allein der Zusatz feinteiliger Partikel eine signifikante Verbesserung der

Korrosionsbeständigkeit ergab. Erstaunlicherweise hat das basische Vernetzungsmittel - insbesondere zusammen mit einem Korrosionsinhibitor - den Korrosionsschutz noch einmal deutlich verbessert.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den bisher beschriebenen  
5 oder/und praktizierten Verfahren weiterhin den Vorteil, daß es auf Aluminium-reichen bzw. auf einem mit einer Aluminium-haltigen Legierung beschichteten Substrat - insbesondere bei einem Substrat aus Stahl - keine Dunkelfärbung der Substratoberfläche und auch keine milchig-weiße Mattierung der Substratoberfläche verursacht und somit zur dekorativen  
10 Gestaltung von Gebäuden oder/und Gebäudeteilen ohne zusätzliche farbgebende Lackierung einsetzbar ist. Die Ästhetik der Metalloberfläche bleibt unverändert.

Einsatz von Korrosionsschutzschichten bzw. von lackähnlichen bzw. Lackschichten:

15 Wenn bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Korrosionsschutzschichten aufgebracht werden, können das ein bis vier Schichten sein, die u.U. alle direkt eine nach der anderen aufeinander aufgebracht werden. Vorzugsweise werden mindestens zwei oder drei Korrosionsschutzschichten nacheinander aufgebracht. Jede dieser Schichten ist vorzugsweise eine  
20 Korrosionsschutzschicht ausgewählt aus der Gruppe von Beschichtungen auf der Basis von jeweils Eisen-Kobalt, Nickel-Kobalt, mindestens einem Fluorid, mindestens einem komplexen Fluorid, insbesondere Tetrafluorid bzw. Hexafluorid, einer organischen Hydroxyverbindung, einem Phosphat, einem Phosphonat, einem Polymer, einer Seltenerdverbindung aus  
25 mindestens einem Seltenerdelement einschließlich Lanthan und Yttrium, einem Silan/Siloxan, einem Silicat, Kationen von Aluminium, Magnesium oder/und mindestens einem Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe von Chrom, Eisen, Hafnium, Kobalt, Mangan, Molybdän, Nickel, Titan, Wolfram und Zirkon bzw. einer Beschichtung auf Basis von Nanopartikeln ist,  
30 aber ggf. noch mindestens eine weitere Korrosionsschutzschicht aufgebracht

werden kann. Hierbei kann die mindestens eine weitere Korrosionsschutzschicht beliebig vor oder/und nach der ersten, zweiten bzw. dritten Korrosionsschutzschicht aufgebracht werden. Es kann bedeutsam sein, mehr als eine Korrosionsschutzschicht (Vorbehandlungsschicht) aufzubringen, weil die nachfolgenden lackähnlichen bzw. Lack-Schichten oft 5 derart dünn im Vergleich zu den Lacksystemen nach dem Stand der Technik gehalten werden, daß die Anforderungen an den Korrosionsschutz entsprechend zu steigern sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise die erste 10 Korrosionsschutzschicht in einem Auftrockenverfahren und die zweite Korrosionsschutzschicht in einem Auftrockenverfahren oder rinse-Verfahren aufgebracht werden.

Als Auftrockenverfahren wird ein no-rinse-Verfahren bezeichnet, bei dem ein Flüssigkeitsfilm auf dem ggf. vorbeschichteten Band aufgetrocknet wird. Als 15 rinse-Verfahren wird ein Beschichtungsverfahren bezeichnet, bei dem eine Beschichtung durch Reaktion insbesondere beim Spritzen oder Tauchen entsteht, bei dem die Beschichtung anschließend gespült wird, um überschüssige Chemikalien zu entfernen, und bei dem die Beschichtung zum Schluß getrocknet wird. Vorzugsweise werden Beschichtungen z.B. auf 20 Basis von Zink- oder/und Mangan-Phosphat und meistens mit geringem Nickel-Gehalt im no-rinse-Verfahren aufgebracht. Es können aber auch viele andere Arten von Beschichtungszusammenaufgetrocknet werden.

Bei diesem Verfahren kann beispielsweise die erste Korrosionsschutzschicht in einem rinse-Verfahren und die zweite Korrosionsschutzschicht in einem 25 Auftrockenverfahren oder rinse-Verfahren aufgebracht werden.

Hierbei kann die zweite Korrosionsschutzschicht in einem Nachspülschritt aufgebracht werden, insbesondere nachdem zuvor die erste Korrosionsschutzschicht auf einer Verzinkungslinie aufgebracht wurde.

Auf der Verzinkungslinie kann vorzugsweise elektrolytisch verzinkt, elektrolytisch legierungsverzinkt, feuerverzinkt, schmelztauchverzinkt oder/und schmelztauchlegierungsverzinkt werden. Als Beschichtungen können hierbei u.a. Reinzink, Zink von einer Reinheit im Bereich von 98 bis  
5 99,9 %, Aluminium-Zink-Legierungen, Zink-Aluminium-Legierungen und Zink-Nickel-Legierungen aufgebracht werden.

Hierbei kann die zweite Korrosionsschutzschicht in einem Auftrocknenverfahren aufgebracht werden, insbesondere nachdem zuvor die erste Korrosionsschutzschicht auf einer Verzinkungslinie aufgebracht wurde.  
10 Auf der Verzinkungslinie kann vorzugsweise elektrolytisch verzinkt, feuerverzinkt, schmelztauchverzinkt oder/und schmelztauchlegierungsverzinkt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können Oberflächen von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn, Zink oder Aluminium,  
15 Eisen, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn oder/und Zink enthaltende Legierungen beschichtet werden, insbesondere elektrolytisch verzinkte oder feuerverzinkte Oberflächen, beschichtet werden. Als metallische Beschichtungen auf den metallischen Bändern sind bevorzugt: Elektrolytisch verzinkter Stahl, schmelztauchverzinkter Stahl,  
20 schmelztauchlegierungsverzinkter Stahl, mit Reinaluminium beschichtete Aluminiumlegierung.

Die Vorbehandlung vor dem Lackieren erfolgt vorzugsweise chromfrei oder weitgehend chromfrei, insbesondere insoweit chromfrei, daß kein Chrom absichtlich zugesetzt wird. Vorzugsweise sind die Vorbehandlungslösungen  
25 auch arm oder frei jeweils an Kobalt, Kupfer, Nickel oder/und anderen Schwermetallen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mit mindestens einer weitgehend oder gänzlich von Chrom-Verbindungen freien Flüssigkeit, Lösung oder Suspension vor dem Beschichten mit mindestens einem Lack  
30 oder/und mit mindestens einer lackähnlichen Polymer-haltigen Schicht, die

Polymere, Copolymere, Crosspolymere, Oligomere, Phosphonate, Silane oder/und Siloxane enthält, beschichtet werden. Weitgehend frei von Chrom kann hierbei ohne absichtliche Zugabe einer Chrom-Verbindung bedeuten. Der Begriff Flüssigkeit umfaßt auch lösemittelfreie, flüssig vorliegende Verbindungen bzw. Gemische.

Dieses Verfahren kann sich dadurch auszeichnen, daß kein Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer oder/und Nickel der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für die erste oder/und zweite Korrosionsschutzschicht zugegeben wird. Schwermetalle, die zugegeben werden wie Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer oder/und Nickel werden meistens nur in möglichst geringen Mengen zugesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann aufgrund der mindestens einen Korrosionsschutzschicht - im Vergleich zum Stand der Technik am Prioritätstag - mindestens eine der sonst üblichen Vorbehandlungsschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten eingespart werden, insbesondere eine Vorbehandlungs- und eine Lackschicht (siehe Tabellen 2A-J zu den Varianten A ff).

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten neben Wasser mindestens einen organischen Filmbildner enthalten mit mindestens einem wasserlöslichen oder wasserdispergierten Polymer, Copolymer, Blockcopolymer, Crosspolymer, Monomer, Oligomer, deren Derivat(e), Mischung(en) oder/und Mischpolymerisat(e). Der Anteil dieser organischen Verbindungen liegt vorzugsweise in einer Schicht im Bereich von 60 bis 99,8 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten neben Wasser einen Gesamtgehalt an Kationen, Tetrafluorokomplexen oder/und Hexafluorokomplexen von Kationen aufweisen ausgewählt aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Hafnium,



Silicium, Aluminium und Bor oder/und freies oder anderweitig gebundenes Fluor, insbesondere 0,1 bis 15 g/L Komplexfluorid bezogen auf  $F_6$ , vorzugsweise 0,5 bis 8 g/L Komplexfluorid bezogen auf  $F_6$  bzw. 0,1 bis 1000 mg/L freies Fluor. Der Anteil dieser Verbindungen liegt vorzugsweise in einer  
5 Schicht im Bereich von 5 bis 99,9 Gew.-%.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten neben Wasser einen Gesamtgehalt an freiem oder nicht an Tetra- bzw. Hexafluorokomplexe gebundenem Fluor aufweisen, insbesondere 0,1  
10 bis 1000 mg/L berechnet als freies Fluor, vorzugsweise 0,5 bis 200 mg/L, besonders bevorzugt 1 bis 150 mg/L.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten neben  
15 Wasser mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,003 bis zu 1  $\mu m$  Durchmesser aufweisen, vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis zu 0,2  $\mu m$  Durchmesser, insbesondere auf Basis von  $Al_2O_3$ ,  $BaSO_4$ , Seltenerdoxid(en), mindestens  
20 einer anderen Seltenerdverbindung,  $SiO_2$ , Silicat,  $TiO_2$ ,  $Y_2O_3$ , Zn, ZnO oder/und  $ZrO_2$ , vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 80 g/L, besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 50 g/L, ganz besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 2 bis 30 g/L. Der Anteil dieser Verbindungen in Partikelform liegt vorzugsweise in einer Schicht im  
25 Bereich von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%. Auch elektrisch leitfähige Partikel können wie z.B. Eisenoxid, Eisenphosphid, Molybdänverbindungen wie Molybdänsulfid, Graphit oder/und Ruß oder/und auch ein Zusatz an leitfähigen Polymeren verwendet werden, wenn die Bleche ggf. durch Schweißen gefügt werden sollen.  
30 Vorzugsweise sind diese Korrosionsschutzschichten frei von elementarem Zink.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten bzw. lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens einen Korrosionsinhibitor aufweisen. Der Korrosionsinhibitor kann  
5 mindestens eine organische Gruppe oder/und mindestens eine Amino-Gruppe aufweisen. Er kann eine organische Verbindung bzw. eine Ammonium-Verbindung, insbesondere ein Amin bzw. eine Amino-Verbindung, sein wie z.B. ein Alkanolamin, ein TPA-Amin-Komplex, ein Phosphonat, eine Polyasparaginsäure, ein Thioharnstoff, ein Zr-  
10 Ammoniumcarbonat, Benzotriazol, ein Tannin, ein elektrisch leitfähiges Polymer wie z.B. ein Polyanilin oder/und deren Derivate enthalten. Insbesondere ist er ausgewählt aus der Gruppe von organischen Phosphatverbindungen, Phosphonatverbindungen, organischen Morpholin- und Thioverbindungen, Aluminaten, Manganaten, Titanaten und Zirkonaten,  
15 vorzugsweise von Alkylmorpholin-Komplexen, organischen Al-, Mn-, Ti- oder/und Zr-Verbindungen insbesondere der olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, beispielsweise Ammoniumsalz von Carboxylsäuren wie chelatisiertem Milchsäuretitanat, Triethanolamintitanat bzw. -zirkonat, Zr-4-Methyl- $\gamma$ -oxo-Benzin-Butansäure, Aluminium-Zirkonium-Carboxylat,  
20 Alkoxypropenolatotitanat bzw. -zirkonat, Titan- oder/und Zirkonacetat oder/und deren Derivate, Ti-/Zr-Ammonium-Carbonat. Der Anteil dieser Verbindungen liegt vorzugsweise in einer Schicht im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine  
25 der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten bzw. lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens eine Verbindung zur insbesondere langsamen Neutralisierung vergleichsweise saurer Gemische oder/und zum Korrosionsschutz ungeschützter bzw. beschädigter Partien der metallischen Oberfläche enthalten, vorzugsweise auf Basis von Carbonat oder  
30 Hydroxycarbonat oder leitfähigen Polymeren, besonders bevorzugt mindestens eine basische Verbindung mit Schichtstruktur wie z.B. Al-haltiges

Hydroxy-Carbonat-Hydrat (Hydrotalcit). Der Anteil dieser Verbindungen liegt vorzugsweise in einer Schicht im Bereich von 3 bis 30 Gew.-%.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen  
5 Polymer-haltigen Schichten neben Wasser mindestens ein Silan oder/und Siloxan enthalten berechnet als Silan, insbesondere in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 50 g/L, vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 30 g/L.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine  
10 der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten neben Wasser oder/und mindestens einem organischen Lösemittel mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan enthalten, insbesondere in einem Gehalt im Bereich von 51 bis 1300 g/L.

15 Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten, ggf. neben Wasser oder/und mindestens einem organischen Lösemittel, mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet  
20 als Silan enthalten, insbesondere in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 1600 g/L, vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 100 bis 1500 g/L.

Das Silan kann ein Acyloxysilan, ein Alkylsilan, ein Alkyltrialkoxysilan, ein Aminosilan, ein Aminoalkylsilan, ein Aminopropyltrialkoxysilan, ein Bis-Silyl-Silan, ein Epoxysilan, ein Fluoroalkylsilan, ein Glycidoxysilan wie z.B. ein Glycidoxyalkyltrialkoxysilan, ein Isocyanato-Silan, ein Mercapto-Silan, ein  
25 (Meth)acrylato-Silan, ein Mono-Silyl-Silan, ein Multi-Silyl-Silan, ein Bis-(trialkoxysilyl-propyl)amin, ein Bis-(trialkoxysilyl)ethan, ein Schwefel enthaltendes Silan, ein Bis-(trialkoxysilyl)propyltetrasulphan, ein Ureidosilan wie z.B. ein (Ureidopropyltrialkoxy)silan oder/und ein Vinylsilan, insbesondere ein Vinyltrialkoxysilan oder/und ein Vinyltriacetoxysilan, sein.  
30 Es kann z.B. mindestens ein Silan im Gemisch mit einem Gehalt an

mindestens einem Alkohol wie Äthanol, Methanol oder/und Propanol von bis zu 8 Gew.-% bezogen auf den Silan-Gehalt sein, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 0,5 Gew.-%, ggf. mit einem Gehalt an anorganischen Partikeln, insbesondere in einem Gemisch aus mindestens einem Amino-Silan wie z.B. Bis-Amino-Silan mit mindestens einem Alkoxy-Silan wie z.B. Trialkoxy-Silyl-Propyl-Tetrasulfan oder ein Vinylsilan und ein Bis-Silyl-Aminosilan oder ein Bis-Silyl-Polyschwefelsilan und/oder ein Bis-Silyl-Aminosilan oder ein Aminosilan und ein Multi-Silyl-funktionelles Silan.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner in der Form einer Lösung, Dispersion, Emulsion, Mikroemulsion oder/und Suspension enthalten.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als organischen Filmbildner mindestens ein Kunstharz enthalten, insbesondere mindestens ein Kunstharz auf Basis Acrylat, Ethylen, Polyester, Polyurethan, Siliconpolyester, Epoxid, Phenol, Styrol, Styrolbutadien, Harnstoff-Formaldehyd, deren Derivate, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate. Als Oberbegriff für alle diese Varianten an Kunstharzen und deren Derivaten, Copolymeren, Blockcopolymeren, Crosspolymeren, Monomeren, Oligomeren, Polymeren, Mischungen und Mischpolymerisaten wird der Begriff "Polymer" hier - insbesondere auch für die lackähnlichen Schichten - verwendet.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als organischen Filmbildner ein Kunstharzgemisch oder/und Mischpolymerisat enthalten, das einen Gehalt

an Kunstharz auf Basis Acrylat, Ethylen, Harnstoff-Formaldehyd, Polyester, Polyurethan, Styrol oder/und Styrolbutadien bzw. deren Derivate, Copolymere, Crosspolyme, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate enthält, aus dem während bzw. nach der Abgabe von  
5 Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen ein organischer Film ausgebildet wird.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als organischen Filmbildner Kunstharze  
10 oder/und Polymere, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate bzw. deren Derivate auf der Basis von Acrylat, Polyethylenimin, Polyurethan, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol, Polyvinylpyrrolidon oder/und Polyasparaginsäure enthalten, insbesondere Copolymere mit einer  
15 Phosphor enthaltenden Vinylverbindung.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Kunstharz enthalten, dessen Säurezahl im Bereich von 5 bis 250 liegt. Vorzugsweise liegt die Säurezahl im Bereich von  
20 10 bis 140, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 100.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Kunstharze oder/und Polymere, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere,  
25 Mischungen oder/und Mischpolymerisate bzw. deren Derivate enthalten, deren Molekulargewichte im Bereich von mindestens 1.000 u, vorzugsweise von mindestens 5.000 u bzw. von bis zu 500.000 u, besonders bevorzugt im Bereich von 20.000 bis 200.000 u liegen.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine  
30 der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen

Polymer-haltigen Schichten Kunstharze oder/und Polymere, Blockcopolymere, Copolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate bzw. deren Derivate enthalten, insbesondere auch auf Basis Pyrrolidon(en), insbesondere 0,1 bis  
5 500 g/L, vorzugsweise 0,5 bis 30 oder 80 bis 250 g/L.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner enthalten, dessen pH-Wert in einer wässrigen Zubereitung ohne Zugabe weiterer  
10 Verbindungen im Bereich von 1 bis 12 liegt, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10, besonders bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 9.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner enthalten, der nur  
15 wasserlösliche Kunstharze oder/und Polymere, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate bzw. deren Derivate enthält, insbesondere solche, die in Lösungen mit pH-Werten  $\leq 5$  stabil sind.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine  
20 der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner enthalten, dessen Kunstharze oder/und Polymere, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate bzw. deren Derivate Carboxyl-Gruppen aufweisen.

25 Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner enthalten, bei dem die Säuregruppen der Kunstharze oder/und Polymere, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere,

Mischungen oder/und Mischpolymerisate bzw. deren Derivate mit Ammoniak, mit Aminen wie z.B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit Alkalimetallverbindungen wie z.B. Natriumhydroxid stabilisiert sind.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten 0,1 bis 200 g/L und bevorzugt 0,3 bis 50 g/L des organischen Filmbildners enthalten, insbesondere 0,6 bis 20 g/L.
- 10 Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten 100 bis 2000 g/L und bevorzugt 300 bis 1800 g/L des organischen Filmbildners enthalten, insbesondere 800 bis 1400 g/L.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw.
- 15 Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen Anteil an Monomeren, insbesondere im Bereich von mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 40 Gew.-%, enthalten. Hierbei kann insbesondere bei einem
- 20 hohen Anteil an Monomeren ggf. der Anteil an Wasser bzw. organischem Lösemittel verringert sein und insbesondere kleiner 10 Gew.-% liegen; er kann unter Umständen sogar weitgehend oder gänzlich frei von Wasser oder/und organischem Lösemittel sein.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw.
- 25 Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten 0,1 bis 50 g/L an Kationen, Tetrafluorokomplexen oder/und Hexafluorokomplexen von Kationen ausgewählt aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Hafnium, Silicium, Aluminium und Bor enthalten, vorzugsweise Hexafluorokomplexe

von Titan, Zirkonium oder/und Silicium. vorzugsweise eine Beschichtung von 2 bis 20 g/L.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens eine metallorganische Verbindung, insbesondere mit einem Gehalt an Titan oder/und Zirkonium, enthalten. Diese metallorganischen Verbindungen sind oft Korrosionsinhibitoren und oft auch gleichzeitig Haftverbesserer.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen Gehalt an mindestens einem Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan in der wässrigen Zusammensetzung enthalten, vorzugsweise in einem Bereich von 0,2 bis 40 g/L, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 10 g/L.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens ein teilhydrolysiertes Silan, mindestens ein gänzlich hydrolysiertes Silan oder/und mindestens ein Siloxan enthalten. Bei der Aushärtung der Beschichtung bilden sich aus den Silanen Siloxane. Es können jedoch auch entsprechende Siloxane zugesetzt werden. Die Silane/Siloxane können entweder allein, in einem Gemisch z.B. mit mindestens einem Fluoridkomplex oder auch zusammen mit Polymeren eingesetzt werden.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens ein teilhydrolysiertes oder/und nicht hydrolysiertes Silan enthalten, insbesondere bei einem Gehalt an Silan von mehr als 100 g/L, besonders bevorzugt bei einem Gehalt an Silan von mehr als 1000 g/L.



Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten jeweils mindestens ein Acyloxysilan, ein Alkylsilan, ein Aminosilan, ein Bis-Silyl-Silan, ein Epoxysilan, ein  
5 Fluoroalkylsilan, ein Glycidoxysilan, ein Isocyanato-Silan, ein Mercapto-Silan, ein (Meth)acrylato-Silan, ein Mono-Silyl-Silan, ein Multi-Silyl-Silan, ein Schwefel enthaltendes Silan, ein Ureidosilan, ein Vinylsilan oder/und mindestens ein entsprechendes Siloxan enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Flüssigkeit, Lösung bzw.  
10 Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver, eine Dispersion oder eine Suspension wie z.B. ein Carbonat, Oxid, Silicat oder Sulfat zugesetzt werden, insbesondere kolloidale oder amorphe Partikel.

15 Hierbei können der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 4 nm bis 150 nm zugesetzt werden, insbesondere im Bereich von 10 bis 120 nm. Die mittlere  
20 Größe der elektrisch leitenden Partikel eines Schweißprimers kann im Bereich von 0,02 bis 15 µm liegen.

Hierbei können der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als anorganische Verbindung in Partikelform  
25 Partikel auf Basis von mindestens einer Verbindung des Aluminiums, Bariums, Cers, Kalziums, Lanthans, Siliciums, Titans, Yttriums, Zinks oder/und Zirkoniums zugesetzt werden.

Hierbei können der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen

Polymer-haltigen Schichten 0,1 bis 300 g/L, bevorzugt 0,2 bis 60 g/L, der mindestens einen anorganischen Verbindung in Partikelform enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als organisches Lösemittel für die organischen Polymere mindestens einen wassermischbaren oder/und wasserlöslichen Alkohol, einen Glykoether bzw. ein Pyrrolidon wie z.B. N-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet werden, im Falle der Verwendung eines Lösemittelgemisches insbesondere eine Mischung aus mindestens einem langkettigen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykoether oder/und Butandiol mit Wasser, vorzugsweise jedoch nur Wasser ohne organisches Lösemittel.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen Gehalt an organischem Lösemittel im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als Gleitmittel mindestens ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Polyethylene und Polypropylene enthalten, insbesondere ein oxidiertes Wachs. Der Gehalt an Wachsen in einer Schicht liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%.

Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten ein Wachs als Gleitmittel enthalten, dessen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 160 °C liegt, vorzugsweise 0,1 bis 100 g/L, besonders bevorzugt 20 bis 40 g/L bzw. 0,1 bis 10 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 6 g/L, beispielsweise ein kristallines Polyethylenwachs.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens eine Seltenerdelement-Verbindung enthalten, insbesondere
- 5 mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe aus Chlorid, Nitrat, Sulfat, Sulfamat sowie Komplexen z.B. mit einem Halogen oder mit einer Aminocarboxylsäure, insbesondere Komplexen mit EDTA, NTA oder HEDTA, wobei auch Scandium, Yttrium und Lanthan als Seltenerdelemente angesehen werden.
- 10 Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten eine Seltenerdelement-Verbindung von oder/und mit Cer enthalten, insbesondere in einer Mischung mit anderen Seltenerdelementen, z.B. mindestens teilweise auf der Basis von Mischmetall. Der Gehalt an Cer-
- 15 Verbindungen in einer Schicht liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 95 Gew.-%. Vorzugsweise wird die mindestens eine Seltenerdelement-Verbindung in der wässrigen Lösung in einem Gehalt von 1 bis 80 g/L zusammen mit einem Gehalt im Bereich von mindestens 10 mg/L Chlorid, mit einem Gehalt an
- 20 Peroxid im Bereich von 1 bis 50 g/L berechnet als  $H_2O_2$  und mit einem Gehalt an mindestens einem Kation ausgewählt aus der 5. oder 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere an Wismutionen, im Bereich von 0,001 bis 1 g/L eingesetzt. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der mindestens einen Seltenerdelement-Verbindung in
- 25 der wässrigen Lösung 5 bis 25 g/L zusammen mit einem Gehalt im Bereich von maximal 500 mg/L Chlorid, mit einem Gehalt an Peroxid im Bereich von 5 bis 25 g/L berechnet als  $H_2O_2$  und mit einem Gehalt an mindestens einem Kation ausgewählt aus der 5. oder 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere an Wismutionen, im Bereich von 0,01 bis 0,3 g/L.
- 30 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten,

Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens ein Oxidationsmittel, insbesondere ein Peroxid, mindestens einen Beschleuniger oder/und mindestens einen Katalysator, vorzugsweise eine Verbindung bzw. Ionen von Bi, Cu oder/und Zn, enthalten.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Mono-, Bis- und Multi-Silanen enthalten, insbesondere:
  - 10 - Mono-Silane der allgemeinen Formel  $\text{SiX}_m\text{Y}_{4-m}$   
mit  $m = 1$  bis 3, vorzugsweise  $m = 2$  bis 3,  
mit  $X =$  Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy oder/und Propoxy, und  
mit  $Y$  als einer funktionellen organischen Gruppe ausgewählt aus der  
Gruppe von Acyloxy, Alkyl, Acrylat, Amino, Epoxy, Fluoroalkyl,  
15 Glycidoxy, Harnstoff, Isocyanat, Mercapto, Methacrylat oder/und Vinyl  
bzw. deren Derivate,
  - Bis-Silane der allgemeinen Formel  $\text{Y}_{3-p}\text{X}_p\text{-Si-Z-Si-X}_n\text{Y}_{3-n}$   
mit  $p$  und  $n = 1$  bis 3 gleich oder verschieden,  
mit  $X =$  Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy oder/und Propoxy,  
20 mit  $Y$  als funktionellen organischen Gruppen ausgewählt aus der  
Gruppe von Acyloxy, Alkyl, Acrylat, Amino, Epoxy, Fluoroalkyl,  
Glycidoxy, Harnstoff, Isocyanat, Mercapto, Methacrylat und Vinyl bzw.  
deren Derivate,  
mit  $Z$  ausgewählt aus der Gruppe von  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  mit  $n = 2$  bis 20 jeweils  
25 verzweigt oder unverzweigt, von einfach ungesättigte Alkylketten der  
allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  mit  $n = 2$  bis 20 jeweils verzweigt oder  
unverzweigt, von zweifach oder/und mehrfach ungesättigten Alkyl-  
Verbindungen der allgemeinen Formeln  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$  mit  $n = 4$  bis 20 jeweils  
verzweigt oder unverzweigt,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$  mit  $n = 6$  bis 20 jeweils verzweigt  
30 oder unverzweigt bzw.  $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$  mit  $n = 8$  bis 20 jeweils verzweigt oder

unverzweigt, von Ketonen, Monoalkylaminen, NH und Schwefel  $S_q$  mit  $q = 1$  bis 20,

- Multi-Silane der allgemeinen Formel  $Y_{3-p}X_p-Si-Z'-Si-X_nY_{3-n}$

mit  $p$  und  $n = 1$  bis 3 gleich oder verschieden,

5 mit  $X =$  Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy oder/und Propoxy,  
mit  $Y$  als funktionellen organischen Gruppen ausgewählt aus der  
Gruppe von Acyloxy, Alkyl, Acrylat, Amino, Epoxy, Fluoroalkyl,  
Glycidoxy, Harnstoff, Isocyanat, Mercapto, Methacrylat,  
Mono/Bis/Multi-Silyl und Vinyl bzw. deren Derivate

10 und mit  $Z' = N-Si-X_rY_{3-r}$  mit  $r = 1$  bis 3 bzw. Schwefel  $S_q$  mit  $q =$   
 $1$  bis 20,

- Multi-Silane der allgemeinen Formel  $Y_{3-p}X_p-Si-Z''-Si-X_nY_{3-n}$  mit  $p$

und  $n = 1$  bis 3 gleich oder verschieden,

15 mit  $X =$  Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy oder/und Propoxy,  
mit  $Y$  als funktionellen organischen Gruppen ausgewählt aus der  
Gruppe von Acyloxy, Alkyl, Acrylat, Amino, Epoxy, Fluoroalkyl,  
Glycidoxy, Harnstoff, Isocyanat, Mercapto, Methacrylat,  
Mono/Bis/Multi-Silyl und Vinyl bzw. deren Derivate

20 und mit  $Z'' = -R-C[(SiX_sY_{3-s})(SiX_tY_{3-t})]-R'-$  bzw. Schwefel  
 $S_q$  mit  $q = 1$  bis 20,

mit  $s$  und  $t = 1$  bis 3 gleich oder verschieden,

mit  $R$  und  $R'$  gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe  
von  $C_nH_{2n}$  mit  $n = 2$  bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt, von  
einfach ungesättigte Alkylketten der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-2}$  mit  $n$   
25  $= 2$  bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt, von zweifach oder/und  
mehrfach ungesättigten Alkyl-Verbindungen der allgemeinen Formeln  
 $C_nH_{2n-4}$  mit  $n = 4$  bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt,  $C_nH_{2n-6}$  mit  
 $n = 6$  bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt bzw.  $C_nH_{2n-8}$  mit  $n = 8$   
bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt, von Ketonen,  
30 Monoalkylaminen und NH,

wobei die Silane jeweils hydrolysiert, teilhydrolysiert oder/und nicht hydrolysiert in einer Lösung, Emulsion oder/und Suspension vorliegen können.

- Hierbei kann der Gesamtgehalt an Silanen bzw. Siloxanen je Schicht
- 5 vorzugsweise einerseits im Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, andererseits vorzugsweise im Bereich von 60 bis 99,9 Gew.-% liegen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten mindestens eine Verbindung des Typs XYZ, X\*Y\*Z\* oder/und X\*Y\*Z\*Y\*X\* enthalten,

- 10 wobei Y eine organische Gruppe mit 2 bis 50 C-Atomen ist,  
wobei X und Z gleich oder verschieden eine OH-, SH-, NH<sub>2</sub>-, NHR'-, CN-, CH=CH<sub>2</sub>-, OCN-, CONHOH-, COOR'-, Acrylsäureamid-, Epoxy-, CH<sub>2</sub>=CR''-COO-, COOH-, HSO<sub>3</sub>-, HSO<sub>4</sub>-, (OH)<sub>2</sub>PO-, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-, (OH)(OR')PO-, (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-, SiH<sub>3</sub>- oder/und eine Si(OH)<sub>3</sub>-Gruppe sind,
- 15 wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist,  
wobei R'' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und  
wobei die Gruppen X und Z jeweils an die Gruppe Y in ihrer Endstellung gebunden sind,  
wobei Y\* eine organische Gruppe mit 1 bis 30 C-Atomen ist,
- 20 wobei X\* und Z\* gleich oder verschieden eine OH-, SH-, NH<sub>2</sub>-, NHR'-, CN-, CH=CH<sub>2</sub>-, OCN-, CONHOH-, COOR'-, Acrylsäureamid-, Epoxy-, CH<sub>2</sub>=CR''-COO-, COOH-, HSO<sub>3</sub>-, HSO<sub>4</sub>-, (OH)<sub>2</sub>PO-, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-, (OH)(OR')PO-, (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-, SiH<sub>3</sub>-, Si(OH)<sub>3</sub>-, >N-CH<sub>2</sub>-PO(OH)<sub>2</sub>- oder/und eine -N-[CH<sub>2</sub>-PO(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-Gruppe sind,
- 25 wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und  
wobei R'' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist.

- Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten mindestens eine Verbindung des Typs XYZ enthalten, wobei X eine COOH-, HSO<sub>3</sub>-, HSO<sub>4</sub>-, (OH)<sub>2</sub>PO-, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-,
- 30 (OH)(OR')PO- oder (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-Gruppe ist,

wobei Y eine organische Gruppe R ist, die 2 bis 50 C-Atome enthält, von denen mindestens 60 % dieser C-Atome als CH<sub>2</sub>-Gruppen vorliegen,

wobei Z eine OH-, SH-, NH<sub>2</sub>-, NHR'-, CN-, CH=CH<sub>2</sub>-, OCN-, Epoxy-,  
CH=CR''-COOH-, Acrylsäureamid-, COOH-, (OH)<sub>2</sub>PO-, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-,  
5 (OH)(OR')PO- oder (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-Gruppe ist,

wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist

und wobei R'' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist,  
vorzugsweise insgesamt 0,01 bis 10 g/L, vorzugsweise 0,05 bis 5 g/L,  
ganz besonders bevorzugt 0,08 bis 2 g/L.

- 10 Hierbei kann die Verbindung des Typs XYZ, X\*Y\*Z\* oder/und X\*Y\*Z\*Y\*X\* geeignet sein, selbst anordnende Moleküle auszubilden, die eine Schicht dieser selbst anordnenden Moleküle insbesondere auf der metallischen Oberfläche formen können, vorzugsweise eine monomolekulare Schicht.

- Hierbei kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine  
15 der Korrosionsschutzschichten mindestens eine der folgenden Verbindungen des Typs XYZ, X\*Y\*Z\* oder/und X\*Y\*Z\*Y\*X\* enthalten:

- 1-Phosphonsäure-12-mercaptododecan,  
1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)dodecan,  
1-Phosphonsäure-12-dodecen,  
20 p-Xylylen-diphosphonsäure,  
1,10-Decandiphosphonsäure,  
1,12-Dodecandiphosphonsäure,  
1,14-Tetradecandiphosphonsäure,  
1-Phosphorsäure-12-hydroxydodecan,  
25 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)dodecan,  
1-Phosphorsäure-12-dodecen,  
1-Phosphorsäure-12-mercaptododecan,  
1,10-Decandiphosphorsäure,

- 46 -

- 1,12-Dodecandiphosphorsäure,
- 1,14-Tetradecandiphosphorsäure,
- p,p'-Biphenyldiphosphorsäure,
- 1-Phosphorsäure-12-Acryloyldodecan,
- 5 1,8-Octandiphosphonsäure,
- 1,6-Hexandiphosphonsäure,
- 1,4-Butandiphosphonsäure,
- 1,8-Octandiphosphorsäure,
- 1,6-Hexandiphosphorsäure,
- 10 1,4-Butandiphosphorsäure,
- Aminotrimethylenphosphonsäure,
- Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure,
- Hexamethyldiamintetramethylenphosphonsäure,
- Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure,
- 15 2-Phosphonbutan-1,2,4-tricarboxylsäure.

Der Gehalt an Verbindungen dieser Typen in einer Schicht liegt vorzugsweise im Bereich von 50 bis 100 Gew.-%.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der  
 20 Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Phosphat und Zink, ggf. auch Mangan, Nickel oder/und Kupfer, enthalten. Der Gehalt an Phosphaten in einer Schicht liegt vorzugsweise im Bereich von 8 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 90 Gew.-%.

25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten 0,1 bis kleiner 100 g/L Zinkionen, 0,4 bis 80 g/L Manganionen, bis zu 12 g/L Nickelionen, bis zu 100 g/L Peroxid berechnet als  $H_2O_2$  und 1 bis  
 30 500 g/L Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$  sowie vorzugsweise 0,2 bis



kleiner 50 g/L Zinkionen, 0,5 bis 45 g/L Manganionen und 2 bis 300 g/L Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$ , enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der  
5 Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Phosphat enthalten, vorzugsweise auf Basis Zn oder ZnMn, ggf. mit Nickelgehalt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der  
10 Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Phosphat, Fluorid, Tetrafluorid oder/und Hexafluorid enthalten. Vorzugsweise werden jedoch Phosphonat(e), die sich wenigstens teilweise als selbst anordnende Moleküle auf der metallischen Oberfläche ausrichten, und Fluoridkomplexe mit getrennten Lösungen in weitgehend  
15 getrennten Schichten ausgebildet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Phosphonat, Tetrafluorid oder/und Hexafluorid enthalten.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner, Fluorid, Tetrafluorid, Hexafluorid oder/und mindestens eine anorganische Verbindung in  
25 Partikelform und ggf. mindestens ein Silan enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen Zusatzstoff ausgewählt aus der Gruppe von

organischen Bindemitteln, Bioziden, Entschäumern, Korrosionsinhibitoren, Haftvermittlern, Netzmitteln, Photoinitiatoren und Polymerisationsinhibitoren enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mindestens eine der  
5 Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymerhaltigen Schichten mindestens einen Füllstoff oder/und ein Pigment, insbesondere mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment, ausgewählt aus der Gruppe von Farbstoffen, Farbpigmenten, Graphit, Graphit-  
10 Glimmerpigmenten, Oxiden wie Eisenoxiden, Molybdänverbindungen, Phosphaten, Phosphiden wie Eisenphosphiden, Ruß und Zink enthalten. Der Gehalt an derartigen Verbindungen in einer Schicht liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 35 Gew.-%.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann vor dem Auftrag einer Korrosionsschutzschicht, Lackschicht oder lackähnlichen Polymerhaltigen Schicht eine aktivierende Behandlung aufgebracht werden, vorzugsweise eine Aktivierung auf Basis von Titan.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann nach dem Auftrag einer  
20 Korrosionsschutzschicht, Lackschicht oder lackähnlichen Polymerhaltigen Schicht eine Nachspülung oder/und Passivierung aufgebracht werden, vorzugsweise eine Nachspüllösung auf Basis von Seltenerdverbindungen, komplexen Fluoriden, Silanen, Titanverbindungen oder/und Zirkoniumverbindungen bzw. eine Passivierungslösung auf Basis von  
25 Seltenerdverbindungen, komplexen Fluoriden, Silanen, Titanverbindungen oder/und Zirkoniumverbindungen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-  
30 haltigen Schichten einen organischen Filmbildner enthalten, der nach dem

Aufbringen auf dem metallischen Substrat durch Wärme oder/und aktinische Strahlung - insbesondere durch Elektronen-, UV- oder/und Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts - ausgehärtet wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mindestens eine der  
5 Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-  
haltigen Schichten vor dem Kleben, Schweißen oder/und Umformen nur  
teilweise ausgehärtet werden und erst nach dem Kleben, Schweißen  
oder/und Umformen gänzlich ausgehärtet werden, wobei das erste  
10 Aushärten vor dem Kleben, Schweißen oder/und Umformen durch aktinische  
Strahlung - insbesondere durch Elektronen-, UV- oder/und Strahlung im  
Bereich des sichtbaren Lichts - erfolgt und das zweite Aushärten nach dem  
Kleben, Schweißen oder/und Umformen vorzugsweise thermisch -  
insbesondere durch Strahlungswärme oder/und Warmluft - erfolgt. Das erste  
15 Aushärten erfolgt vorzugsweise nicht thermisch, insbesondere durch UV-  
Strahlung, weil in der Metallbandanlage, insbesondere in der  
Verzinkungsbandanlage, üblicherweise keine Öfen zum Erwärmen  
vorhanden sind. Das zweite Aushärten erfolgt vorzugsweise thermisch,  
insbesondere wenn dabei auch noch das Blech nachgehärtet werden soll.  
Das zweite Aushärten erfolgt jedoch vorzugsweise durch aktinische  
20 Strahlung, insbesondere durch UV-Strahlung, weil die Durchhärtung dadurch  
oft besser erfolgt als allein durch thermische Vernetzung. Darüber hinaus  
kann auch mehr als eine Härtingsart in jeweils einem der Härtingsschritte  
genutzt werden. Der Einfachheit halber wird in dieser Anmeldung die  
aktinische Strahlung als UV-Strahlung und die damit verbundene Aushärtung  
25 als UV-Härtung bezeichnet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw.  
Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten,  
Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen pH-  
Wert im Bereich von 0,5 bis 12 aufweisen, vorzugsweise im Bereich von 1  
30 bis 11, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 10.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 95 °C, vorzugsweise im Bereich von 5 bis  
5 50 °C, auf die jeweilige Oberfläche aufgebracht werden, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 40 °C.

Hierbei kann das Substrat oder/und die jeweilige Oberfläche bei der Applikation der Korrosionsschutzschicht(en) auf Temperaturen im Bereich von 5 bis 120 °C gehalten werden. Das kann bei der ersten Beschichtung die  
10 metallische Oberfläche sein. Die erste bzw. zweite Korrosionsschutzschicht bzw. der Base Coat kann vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 10 bis 50 °C aufgebracht werden.

Hierbei kann die beschichtete metallische Oberfläche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 400 °C PMT (peak-metal-temperature) getrocknet  
15 werden. Die erste und zweite Korrosionsschutzschicht kann vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 15 bis 100 °C aufgebracht werden, der Base Coat insbesondere in einem Temperaturbereich von 15 bis 270 °C.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die beschichteten Bänder zerschnitten oder zu einem Coil aufgewickelt werden, ggf. nach einer  
20 Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 10 bis 70 °C.

Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zerteilten Bänder im Randbereich nach dem Pressen, Schneiden oder/und Stanzen mit einem vorübergehend aufgetragenen, wieder zu entfernenden oder mit einem permanent  
25 schützenden Überzug beschichtet werden, z.B. mindestens eine Beschichtung auf Basis von Trockenschmierstoff, Phosphat, Hexafluorid, lackähnlicher Beschichtung oder/und Lack.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten,

Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten durch Aufwalzen, Fluten, Aufrakeln, Spritzen, Sprühen, Streichen oder Tauchen und ggf. durch nachfolgendes Abquetschen mit einer Rolle aufgetragen werden.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die mit der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten jeweils aufgetragene Beschichtung auf ein Schichtgewicht im Bereich von 0,0005 mg/m<sup>2</sup> bis 150 g/m<sup>2</sup> eingestellt werden, vorzugsweise im Bereich von 0,0008  
10 mg/m<sup>2</sup> bis 30 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 mg/m<sup>2</sup> bis 10 g/m<sup>2</sup>, insbesondere im Bereich von 1 bis 6 g/m<sup>2</sup>.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auf den teilweise oder gänzlich ausgehärteten Film jeweils mindestens eine Beschichtung aus Lack bzw.  
15 aus einer lackähnlichen, Polymer-haltigen Beschichtung aufgebracht werden, wobei die erste Lackschicht bzw. lackähnliche Polymer-haltige Schicht eine Beschichtung im wesentlichen aus einem Primer, einem dünn - im Bereich von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,15 bis 6 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 4 µm - organisch  
20 aufgetragenem, Polymere enthaltenden Material (sog. Permanent Coating), einem Reaktionsprimer, einem Shop Primer oder einem Wash Primer bestehen kann. Als Reaktionsprimer wird im Sinne dieser Anmeldung ein Primer wie z.B. ein Coil-Coating-Primer, ein Primer als Ersatz des kathodischen Tauchlacks, ein Schweißprimer verstanden.

25

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auf das zumindest teilweise lackierte bzw. lackähnlich mit einer Polymer-haltigen Schicht beschichtete Band oder auf den zumindest teilweise lackierten bzw. lackähnlich mit einer Polymer-haltigen Schicht beschichteten Bandabschnitt jeweils mindestens  
30 eine Beschichtung aus Lack, einem Gemisch aus oder mit Polymeren, Farbe, Klebstoff oder/und Klebstoffträger aufgebracht werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die saubere oder gereinigte und ggf. aktivierte metallische Oberfläche mit der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für eine der Korrosionsschutzschichten in Kontakt gebracht und mindestens ein ggf. auch Partikel enthaltender Film auf der metallischen  
5 Oberfläche ausgebildet werden, der anschließend getrocknet wird und ggf. zusätzlich ausgehärtet wird, wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film jeweils eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 100 µm aufweisen kann, insbesondere einen Film mit einer Schichtdicke im Bereich von 5 bis zu 50 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis zu 30 µm. Als  
10 Partikel können Pigmente, insbesondere Farbpigmente oder Weißpigmente, Metallpartikel wie z.B. Zinkpartikel, Füllstoffe aller Art wie z.B. Kreide, Oxide wie Aluminiumoxid, Talkum oder Silicate, Kohlenstoffpartikel, Nanopartikel eingesetzt werden.

15 Hierbei kann mindestens eine Lackschicht als Grundierung oder eine lackähnliche Polymer-haltige Schicht als Pretreatment-Primer, Primer, Primer als Ersatz des kathodischen Tauchlacks, Gleitprimer, Reaktionsprimer, Schweißprimer oder/und Wash Primer, ggf. anstelle einer Grundierung, aufgebracht werden. Der Gesamtlackaufbau kann u.U. bis zu 300 µm, meist  
20 bis zu 120 µm, oft bis zu 90 µm, gelegentlich bis zu nur 70 µm betragen, wenn mehr als eine Lack- oder/und lackähnliche Schicht verwendet wird.

Hierbei kann mindestens eine der Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten durch Wärme oder/und aktinische Strahlung,  
25 insbesondere durch UV-Strahlung, ausgehärtet werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die beschichteten Bänder oder Bandabschnitte umgeformt, lackiert, mit Polymeren wie z.B. PVC beschichtet, bedruckt, beklebt, heißgelötet, geschweißt oder/und durch  
30 Clinchen oder andere Fügetechniken miteinander oder mit anderen Elementen verbunden werden.

- Bei der Beschichtung von metallischem Band kann sich nachfolgend genannter Fertigungsablauf ergeben, wobei hier beispielhaft die Abfolge für zu verzinkende Stahlbleche angegeben wird. Dieser Fertigungsablauf kann - ggf. unter Weglassen des Beschichtens mit einem Metall bzw. mit einer
- 5 Legierung wie beim Verzinken - auch auf andere metallische Substrate übertragen werden und gleichartig eingesetzt werden.

Tabelle 1: Fertigungsablaufvarianten bei der Beschichtung von zu verzinkendem Stahlblech

1. Elektrolytische Reinigung mit einem starken alkalischen Reiniger, um die
- 10 Oberfläche gänzlich von organischen Verunreinigungen wie z.B. Fett und Öl sowie von sonstigem Schmutz zu säubern.
2. Spülen mit Wasser in einer Spülkaskade, letzte Zone mit voll entsalztem Wasser.
3. Nur im Falle der elektrolytischen Verzinkung: Saure Dekapierung: Mit
- 15 schwefelsaurem Wasser von pH-Wert 1 bis 2 kurz besprühen.
4. Verzinkung: Feuerverzinkung durch Eintauchen in Schmelzbad oder elektrolytische Verzinkung durch Eintauchen in ein Bad mit einer wässrigen Zinklösung: Beschichten mit technisch reinem Zink, das ggf. gewisse Verunreinigungen insbesondere von Aluminium und Blei enthält (HDG);
- 20 Beschichten mit einer Eisen- oder Aluminium-reicheren Zinklegierung wie Galvanneal<sup>®</sup>, Galfan<sup>®</sup> oder Galvalume<sup>®</sup>.
5. Bei elektrolytischer Verzinkung: Nach dem Abscheiden der Verzinkungsschicht saures Beizen zum Entfernen von Unebenheiten der Verzinkungsschicht.
- 25 6. Insbesondere wenn Phosphatschichten aufgebracht werden sollen: Beschichten mit einer Aktivierungslösung insbesondere auf Basis von Titan.
7. Ggf. Aufbringen einer ersten Korrosionsschutzschicht, z.B. als Vorphosphatieren.

- 54 -

8. Ggf. Spülen mit Wasser oder ggf. Nachspüllösung; nach dem Vorphosphatieren nur Wasser.
9. Ggf. Aufbringen einer zweiten Korrosionsschutzschicht, z.B. einer alkalischen Fe-Co-Oxidschicht.
- 5 10. Ggf. Spülen mit Wasser.
11. Ggf. Aufbringen einer dritten Korrosionsschutzschicht, z.B. auf Basis von Hexafluorid.
12. Ggf. Spülen mit Wasser.
13. Ggf. Aufbringen einer ersten lackähnlichen Beschichtung.
- 10 14. Ggf. UV-Bestrahlung zum Vernetzen der lackähnlichen Beschichtung.
15. Ggf. Erhitzen auf Temperaturen im Bereich von 50 bis 160 °C zum thermischen Vernetzen der lackähnlichen Beschichtung.
16. Ggf. Aufbringen einer zweiten lackähnlichen Beschichtung, der sog. Lackzwischen-schicht.
- 15 17. Ggf. UV-Bestrahlung zum Vernetzen der zweiten lackähnlichen Beschichtung.
18. Ggf. Erhitzen auf Temperaturen im Bereich von 50 bis 160 °C zum thermischen Vernetzen der zweiten lackähnlichen Beschichtung.
19. Ggf. Aufbringen einer ersten Lackschicht als Füller oder Top Coat, ggf. modifiziert mit einem Gehalt an Nanopartikeln.
- 20 20. Ggf. Aufbringen einer zweiten Lackschicht als Füller oder Top Coat, ggf. modifiziert mit einem Gehalt an Nanopartikeln.
21. Ggf. Aufbringen einer dritten Lackschicht als Top Coat, ggf. modifiziert mit einem Gehalt an Nanopartikeln.
- 25 22. Ggf. Erhitzen auf Temperaturen im Bereich von 50 bis 160 °C zum thermischen Vernetzen (Aushärten) der Lackschicht(en).
23. Ggf. UV-Bestrahlung zum Vernetzen der letzten Lackschicht.



- In der folgenden Tabelle werden die o.g. Verfahrensschritte, beispielhaft für zu verzinkendes Stahlblech, den möglichen Fertigungslinien, den spezifischen Abfolgen und hierbei ggf. einzusetzenden Mitteln zugeordnet. Die Zuordnung bestimmter Verfahrensschritte zu den Fertigungslinie ist jedoch jeweils nur eine von mehreren Möglichkeiten. Fertigungslinie Zn = Verzinkungslinie. Fertigungslinie CC = Coil-Coating. Fertigungslinie Karosserie-Teilefertigung oder Karosseriefertigung oder entsprechende Fertigungslinie im Flugzeugbau oder Raumfahrtindustrie = Kar. Z = Zahl der Verfahrensschritte ohne alle möglichen Zwischenschritte, die ggf. notwendig sind wie z.B. Beizen, Reinigen, Aktivieren, Spülen oder Nachspülen bzw. Trocknen. Diese Verfahrensvarianten gelten weitestgehend in gleicher Weise auch für andere metallische Materialien, ggf. ohne Verzinken.

- 15 Tabellen 2A-J: Varianten der Zuordnung von Verfahrensschritten und Fertigungslinien bei zu verzinkendem Stahlblech, wobei Zwischenschritte weggelassen wurden

Varianten A			
Linie	Z	Verfahrensschritt	Basis der wichtigsten Mittel
Zn	1	Verzinken	Zink, ZnFe, ZnAl
	2	Vorbehandlung, rinse oder no-rinse, ggf. danach Nachspülung	Chromat, Fe/Co/Ni-Oxid, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat oder/und Polymer
CC	3	ggf. mildalkalische Reinigung	
	4	chromhaltige oder chromfreie Vorbehandlung	Chromat, Fe/Co/Ni-Oxid, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat oder/und Polymer

- 56 -

	5	Base Coat	Coil-Coating-Primer, Gleit- oder Schweißprimer: UV- oder/und thermisch härtend
CC oder Kar	6	ggf. Lackzwischen-schicht	
	7	Farblack	
	8	Klarlack, ggf. zwei Schichten	
Kar	9	Schneiden, Pressen oder/und Stanzen	
	10	ggf. (weiteres) Umformen	
	11	ggf. Fügen wie z.B. Clinchen, Kleben	
	12	ggf. Klarlack	

5

Varianten B			
Linie	Z	Verfahrensschritt	wichtigste Mittel
Zn	1	Verzinken	Zink, ZnFe, ZnAl
	2	Vorbehandlung, rinse oder no-rinse, ggf. Nachspüllösung	Chromat, Fe/Co/Ni-Oxid, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat oder/und Polymer
CC	3	ggf. mildalkalische Reinigung	

- 57 -

	4	Base Coat, ggf. mit Vorbehandlungseigenschaften	Coil-Coating-, Gleit- oder Schweißprimer: UV- oder/und thermisch härtend; Chromat, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat, Korrosionsinhibitor, Pigment, Polymer oder/und Wachs
CC oder Kar	5	ggf. Lackzwischen-schicht	
	6	Farblack	
	7	Klarlack, ggf. zwei Schichten	
Kar	8	Schneiden, Pressen oder/und Stanzen	
	9	ggf. (weiteres) Umformen	
	10	ggf. Fügen wie z.B. Clinchen, Kleben	
	11	ggf. Klarlack	

5

Varianten C			
Linie	Z	Verfahrensschritt	wichtigste Mittel
Zn	1	Verzinken	Zink, ZnFe, ZnAl

- 58 -

	2	Vorbehandlung, rinse oder no-rinse, ggf. Nachspüllösung	Chromat, Fe/Co/Ni-Oxid, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat oder/und Polymer
	3	Base Coat, ggf. mit Vorbehandlungseigenschaften	Coil-Coating-, Gleit- oder Schweißprimer: UV- oder/und thermisch härtend; Chromat, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat, Korrosionsinhibitor, Pigment, Polymer oder/und Wachs
Zn *	4	ggf. Lackzwischen-schicht	
CC oder Kar	5	Farblack	
	6	Klarlack, ggf. zwei Schichten	
Kar	7	Schneiden, Pressen oder/und Stanzen	
	8	ggf. (weiteres) Umformen	
	9	ggf. Fügen wie z.B. Clinchen, Kleben	
	10	ggf. Klarlack	

\* ggf. alternativ auf CC oder Kar

5

Varianten D			
Linie	Z	Verfahrensschritt	wichtigste Mittel

- 59 -

Zn	1	Verzinken	Zink, ZnFe, ZnAl
	2	Vorbehandlung, rinse oder no-rinse, ggf. Nachspüllösung	Chromat, Fe/Co/Ni-Oxid, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat oder/und Polymer
Zn oder CC	3	Base Coat, ggf. mit Vorbehandlungseigenschaften	Coil-Coating-, Gleit- oder Schweißprimer: UV- oder/und thermisch härtend; Chromat, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat, Korrosionsinhibitor, Pigment, Polymer oder/und Wachs
CC oder Kar	4	ggf. Lackzwischen-schicht	
	5	Farblack	
	6	Klarlack, ggf. zwei Schichten	
Kar	7	Schneiden, Pressen oder/und Stanzen	
	8	ggf. (weiteres) Umformen	
	9	ggf. Fügen wie z.B. Clinchen, Kleben	
	10	ggf. Klarlack	

- 60 -

Varianten E			
Linie	Z	Verfahrensschritt	wichtigste Mittel
Zn	1	Verzinken	Zink, ZnFe, ZnAl
	2	Base Coat mit Vorbehandlungseigenschaften	Coil-Coating-, Gleit- oder Schweißprimer: UV- oder/und thermisch härtend; Chromat, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat, Korrosionsinhibitor, Pigment, Polymer oder/und Wachs
Zn *	3	ggf. Lackzwischen-schicht	
CC oder Kar	4	Farblack	
	5	Klarlack, ggf. zwei Schichten	
Kar	6	Schneiden, Pressen oder/und Stanzen	
	7	ggf. (weiteres) Umformen	
	8	ggf. Fügen wie z.B. Clinchen, Kleben	
	9	ggf. Klarlack	

\* ggf. alternativ auf CC oder Kar

- 61 -

Varianten F			
Linie	Z	Verfahrensschritt	wichtigste Mittel
Zn	1	Verzinken	Zink, ZnFe, ZnAl
	2	Base Coat mit Vorbehandlungseigenschaften, bevorzugt UV-härtend	Coil-Coating-, Gleit- oder Schweißprimer: UV- oder/und thermisch härtend; Chromat, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat, Korrosionsinhibitor, Pigment, Polymer oder/und Wachs
Zn *	3	ggf. Lackzwischen-schicht	
CC oder Kar	4	Farblack, bevorzugt UV-härtend	
	5	Klarlack, bevorzugt UV-härtend	
Kar	6	Schneiden, Pressen oder/und Stanzen	
	7	ggf. (weiteres) Umformen	
	8	ggf. Fügen wie z.B. Clinchen, Kleben	
	9	ggf. Klarlack, bevorzugt UV-härtend	

\* ggf. alternativ auf CC oder Kar

- 62 -

Varianten G			
Linie	Z	Verfahrensschritt	wichtigste Mittel
Zn	1	Verzinken	Zink, ZnFe, ZnAl
	2	Vorbehandlung, rinse oder no-rinse, ggf. Nachspüllösung	Chromat, Fe/Co/Ni-Oxid, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat oder/und Polymer
	3	Base Coat, ggf. auch mit Vorbehandlungseigenschaften, bevorzugt UV-härtend	Coil-Coating-, Gleit- oder Schweißprimer: UV- oder/und thermisch härtend; Chromat, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat, Korrosionsinhibitor, Pigment, Polymer oder/und Wachs
Zn *	4	ggf. Lackzwischen-schicht	
Kar	5	Schneiden, Pressen oder/und Stanzen	
	6	ggf. (weiteres) Umformen	
	7	ggf. Fügen wie z.B. Clinchen, Kleben, Schweißen	
	8	Farblack, bevorzugt UV-härtend	
	9	Klarlack, ggf. zwei Schichten, bevorzugt UV-härtend	

\* ggf. alternativ auf CC oder Kar



- 63 -

Varianten H			
Linie	Z	Verfahrensschritt	wichtigste Mittel
Zn	1	Verzinken	Zink, ZnFe, ZnAl
	2	Base Coat mit Vorbehandlungseigenschaften, bevorzugt UV-härtend	Coil-Coating-, Gleit- oder Schweißprimer: UV- oder/und thermisch härtend; Chromat, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat, Korrosionsinhibitor, Pigment, Polymer oder/und Wachs
Zn *	3	ggf. Lackzwischen-schicht	
Kar	4	Schneiden, Pressen oder/und Stanzen	
	5	ggf. (weiteres) Umformen	
	6	ggf. Fügen wie z.B. Clinchen, Kleben, Schweißen	
	7	Farblack, bevorzugt UV-härtend	
	8	Klarlack, ggf. zwei Schichten, bevorzugt UV-härtend	

\* ggf. alternativ auf CC oder Kar

Varianten J			
Linie	Z	Verfahrensschritt	wichtigste Mittel
Zn	1	Verzinken	Zink, ZnFe, ZnAl
	2	Base Coat mit Vorbehandlungseigenschaften	Coil-Coating-, Gleit- oder Schweißprimer: UV- oder/und thermisch härtend; Chromat, freies Fluorid, Komplexfluorid, Phosphat, Phosphonat, Seltene Erden, Silan, Silicat, Korrosionsinhibitor, Pigment, Polymer oder/und Wachs
CC *	3	ggf. Lackzwischen-schicht	
	4	Farblack, evtl. UV-härtend	
Kar	5	Schneiden, Pressen oder/und Stanzen	
	6	ggf. (weiteres) Umformen	
	7	ggf. Fügen wie z.B. Clinchen, Kleben, Schweißen	
	8	Klarlack, ggf. zwei Schichten, evtl. UV-härtend	

\* könnte auch auf anderen Fertigungslinien laufen wie Zn oder Kar

- Die nachfolgende Tabelle verdeutlicht, welche metallischen Substrate bzw. metallischen Beschichtungen auf Substraten mit mindestens einer Korrosionsschutzschicht oder/und mit mindestens einer lackähnlichen Beschichtung beschichtet werden und welche Zusammensetzung die Korrosionsschutzschicht vorzugsweise dabei aufweist.

- Tabelle 3: Zusammenhang der bevorzugten chemischen Basis von Korrosionsschutzschichten bzw. entsprechenden Vorbehandlungslösungen je nach metallischem Substrat bzw. metallischer Beschichtung auf einem Substrat: geht sehr gut:  $\oplus$ , gut: x, u.U.: •. 1., 2. und 3. geben verschiedene aufeinander folgende Beschichtungen wieder.

Chem. Basis einzelner Korrosionsschutzschichten bzw. von deren Bädern	Al/Al-Leg.	Mg-Leg.	Eisen/Stahl	Edelstahl	Zn	Zn-Leg., AlZn-Leg.
Oxalat	•	•	•	⊕	•	•
1. Oxalat, 2. Chromat	•	•	•	⊕	•	•
1. Oxalat, 2. Polymer-Nachspüllösung	•	•	•	⊕	•	•
1. Fe/Co-Oxid, 2. AlZrF <sub>6</sub>		•			⊕	⊕
Ti- oder/und Zr-Hexafluorid	⊕	x	⊕	x	⊕	⊕
Ti- oder/und Zr-Hexafluorid mit SiO <sub>2</sub>	⊕	•	⊕	x	⊕	⊕
1. Ti- oder/und Zr-Hexafluorid, 2. Silan(e)	⊕	x	⊕	•	⊕	⊕
1. Ti- oder/und Zr-Hexafluorid, 2. Mn-Phosphat	⊕	•	⊕	•	⊕	⊕
1. Ti- oder/und Zr-Hexafluorid, 2. Phosphonat(e)	⊕	⊕	•	•	•	•
1. Ti- oder/und Zr-Hexafluorid, 2. Phosphonat(e), 3. Silan(e)	⊕	⊕	⊕	•	x	x
Seltenerdelement(e) als Nitrat(e)	⊕	•				
Seltenerdelement(e) mit Bi, Peroxid und Chlorid	⊕	•	•		•	•
Al-Phosphat	x	•	x	x	x	x
Fe-Phosphat	x	•	x	x	x	x
Mn-Phosphat	⊕	•	⊕	•	⊕	⊕
Zn-Phosphat	⊕	•	⊕	•	⊕	⊕
ZnMn-Phosphat	⊕	•	⊕	•	⊕	⊕
MnZn-Phosphat	⊕	•	⊕	x	⊕	⊕
1. Phosphat, 2. Chromat-Nachspüllösung	⊕	x	⊕	•	⊕	⊕
1. Phosphat, 2. Ti/ZrF <sub>6</sub> -Nachspüllösung	⊕	x	⊕	•	⊕	⊕

1. Phosphat, 2. Polymer-Nachspüllösung	⊕	•	⊕	•	⊕	⊕
Zn/Mn-Phosphat mit Polymer und Ti/ZrF <sub>6</sub>	x	•	⊕	•	⊕	⊕
Zn/Mn-Phosphat mit Polymer, Ti/ZrF <sub>6</sub> und Nanopartikel	x	•	⊕	•	⊕	⊕
Polymer	•	•	•	•	•	•
Polymer mit Gleitmittel	x	•	x	x	x	x
Polymer mit Nanopartikel *	⊕ - •	⊕ - •	⊕ - •	⊕ - •	⊕ - •	⊕ - •
Polymer mit Gleitmittel und Nanopartikel *	⊕	⊕	⊕	⊕ - x	⊕	⊕
Polymer mit Gleitmittel, Korrosionsinhibitor und Nanopartikel	⊕	⊕	⊕	⊕ - x	⊕	⊕
Polymer mit Gleitmittel, Komplexfluorid, Korrosionsinhibitor und Nanopartikel	⊕	⊕ - •	⊕	⊕ - x	⊕	⊕
Polymer mit Gleitmittel, Komplexfluorid, Korrosionsinhibitor, Nanopartikel und Phosphat	⊕	⊕ - •	⊕	⊕ - x	⊕	⊕
Phosphonat	⊕	x			x	x
Silan(en)/Siloxan(en)	⊕	x	⊕	•	⊕	⊕
Silan mit Ti/ZrF <sub>6</sub>	⊕	x	⊕		⊕	⊕

bei Phosphatgehalten: ggf. mit Nickel-Zusatz

\* je nach Polymergehalt und Nanopartikelgehalt, sehr gut insbesondere bei Gehalten an mindestens einem Korrosionsinhibitor oder/und Vernetzungsmittel

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft, weil kurzfristig mindestens ein Teil und mittelfristig sämtliche chemischen und lacktechnischen Prozeßschritte vom Automobilwerk in das Stahlwerk bzw. Aluminium-/Magnesiumwalzwerk verlagert werden können. Dort können

diese Verfahrensabschnitte auf schnell laufenden Fertigungslinien, insbesondere auf Bandanlagen, laufen und somit Zeit-sparender, viel gleichmäßiger, Umwelt-schonender, Chemikalien-sparender, Wasser-sparender, Platz-sparender, Energie-sparender, Kosten-sparender und mit  
5 höherer Qualität genutzt werden. Entsprechend sind die Kosten der vorbehandelten, lackierten und ggf. umgeformten Teile deutlich geringer je gefertigtem Quadratmeter der beschichteten Oberfläche. Es fallen hierbei geringere Schlamm-Mengen als bei der bisherigen Fertigungsweise insbesondere beim Vorbehandeln und Lackieren an. Denn es sind deutlich  
10 geringere Volumina der jeweiligen Bäder. Anstelle von etwa 20 bis 250 m<sup>3</sup> sind es dann für ein typisches Badvolumen nur noch 5 bis 15 m<sup>3</sup>. Während die Vorbehandlung und Lackierung heute in einem großen Automobilwerk üblicherweise mit 3000 bis 5000 m<sup>2</sup>/h abläuft, kann auf Bandlinien ein Durchsatz von etwa 8000 bis 30000 m<sup>2</sup>/h erzielt werden. Die Gesamtzeit für  
15 die Reinigung und Vorbehandlung kann von 20 bis 40 Minuten auf 15 bis 30 Sekunden abgesenkt werden. Das Schichtgewicht der Vorbehandlungsbeschichtung kann u.U. von 1,5 bis 4 g/m<sup>2</sup> auf etwa 0,01 bis 2 g/m<sup>2</sup> abgesenkt werden. Der Chemikalienverbrauch bei der Vorbehandlung kann von 20 bis 40 g/m<sup>2</sup> auf 1 bis 10 g/m<sup>2</sup> gesenkt werden. Statt 15 bis 40 g  
20 Schlamm je m<sup>2</sup> beschichteter Oberfläche fallen nur noch 0 bis 6 g je m<sup>2</sup> an. Die Lackier- und Einbrennzeit kann von 120 bis 180 Minuten auf 0,1 bis 2 Minuten - für je 2 Lackschichten berechnet - verringert werden. Der Lackverbrauch sinkt für 3 Lackschichten mit 200 bis 300 g/m<sup>2</sup> auf 80 bis 120 g/m<sup>2</sup> für 2 Lackschichten. Die Gesamtkosten könnten etwa auf 5 bis 20 %  
25 der heutigen Gesamtkosten pro m<sup>2</sup> beschichteter Oberfläche sinken.

Es war überraschend, daß mit einer erfindungsgemäßen Kunstharzbeschichtung trotz einer Schichtdicke von nur ca. 0,2 µm ein außerordentlich hochwertiger chromfreier Film hergestellt werden konnte, der eine außerordentlich gute Lackhaftungsfestigkeit auf der  
30 erfindungsgemäßen Beschichtung ergibt. Weiterhin war es überraschend, daß der Zusatz feinteiliger Partikel eine signifikante Verbesserung der Lackhaftungsfestigkeit ergab, wobei eine Verbesserung der

Korrosionsbeständigkeit durch Einlagerung der anorganischen Partikel erhofft werden konnte, aber eine Verbesserung der Lackhaftungsfestigkeit nicht absehbar war.

- Wenn Lack- oder lackähnliche Schichten auf dem Band und nicht in der
- 5 Teile- oder Karosseriefertigung aufgebracht werden, können die Kosten gegenüber der Teile- oder Karosseriefertigung deutlich gesenkt werden. Daher ist die Fertigung auf einem Band wie z.B. auf einer Coil-Coating-Linie der Teile- oder Karosseriefertigung vorzuziehen.

Beispiele:

- 10 Die im folgenden beschriebenen Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern. Die angegebenen Konzentrationen und Zusammensetzungen beziehen sich auf die Behandlungslösung selbst und nicht auf ggf. verwendete Ansatzlösungen höherer Konzentration. Alle
- 15 Konzentrationen beziehen sich auf die Gewichtsanteile der wirksamen Komponenten unabhängig davon, ob die eingesetzten Rohstoffe in verdünnter Form z.B. als wäßrige Lösungen vorlagen. Zusätzlich zu den im folgenden aufgeführten Zusammensetzungen kann es in der kommerziellen Praxis erforderlich oder erwünscht sein, weitere Additive zuzusetzen oder die
- 20 Mengen entsprechend anzupassen, beispielsweise entweder die Gesamtmenge an Zusätzen heraufzusetzen oder z.B. die Menge des Entschäumers oder/und des Verlaufmittels wie z.B. ein Polysiloxan heraufzusetzen.

- Als Kunstharze wurde ein Styrolacrylat mit einer Glasübergangstemperatur
- 25 im Bereich von 15 bis 25 °C und mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 120 bis 180 nm, ein Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat mit einem Blockpunkt im Bereich von 140 bis 180 °C und einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 20 bis 60 °C, ein Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C, und
- 30 ein Acryl-modifizierter Carboxyl-Gruppen-haltiger Polyester insbesondere mit

- einer Zahl an OH-Gruppen im Bereich von 80 bis 120 und mit einer Säurezahl im Bereich von 50 bis 90, berechnet auf das Festharz, sowie mit einer Abhärtung z.B. durch Zusatz von Hexamethoxymethylmelamin mit einer Säurezahl kleiner 5 eingesetzt. Das Styrol-Butadien-Copolymerisat
- 5 weist eine Glasübergangstemperatur im Bereich von - 20 bis + 20 °C auf und eine Säurezahl im Bereich von 5 bis 30; aufgrund des Gehalts an Carboxylgruppen ist dieses Copolymerisat z.B. mit Melaminharzen oder mit Isocyanat-haltigen Polymeren zusätzlich vernetzbar. Das Mischpolymerisat auf der Basis von Epoxid-Acrylat hat eine Säurezahl im Bereich von 10 bis
- 10 18 und eine Glasübergangstemperatur zwischen 25 und 40 °C. Dieses Mischpolymerisat für die Beschichtung insbesondere von Stahl gibt dem erfindungsgemäßen Überzug eine höhere chemische Beständigkeit, insbesondere im basischen Bereich, und verbessert die Hafteigenschaften zum metallischen Untergrund.
- 15 Die pyrogene Kieselsäure weist einen BET-Wert im Bereich von 90 bis 130 m<sup>2</sup>/g auf, das kolloidale Siliciumdioxid eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm. Das Melamin-Formaldehyd diente als Vernetzungspartner für das carboxylgruppenhaltige Polyesterharz. Das oxidierte Polyethylen diente als Gleit- und Umformmittel (Wachs) und wies einen Schmelzpunkt im
- 20 Bereich von 125 bis 165 °C auf. Das eingesetzte Polysiloxan war ein polyethermodifiziertes Dimethylpolysiloxan und diente als Benetzungs- und Verlaufsmittel des Naßfilms während der Applikation. Als Kombination von Silanen mit funktionellem und nichtfunktionellem Charakter wurde ein Gemisch von hydrolysierten Silanen auf Basis von Bis-1,2-
- 25 (triethoxysilyl)ethan und Aminopropyltriethoxysilan eingesetzt. Der Entschäumer war ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, hydrophober Kieselsäure, oxalierten Verbindungen und nichtionogenen Emulgatoren. Als langkettiger Alkohol wurde ein Tripropylenglykol-mono-n-Butylether zur Filmbildung verwendet. Das Ammonium-Zirkonium-Carbonat dient als
- 30 Vernetzungsmittel. Als Korrosionsinhibitor wurde einer auf der Basis eines TPA-Amin-Komplexes verwendet. Als Chromatzusatz wurde in einzelnen Fällen Ammoniumbichromat gewählt.

A) Behandlung bzw. Vorbehandlung von Galvalume®-Stahlblechen:Erfindungsgemäßes Beispiel 1:

- Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten und anschließend  
5 legierungsverzinktem Stahlband mit 55 % AlZn (Galvalume®) erhalten  
wurden, die zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt waren,  
wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser  
gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der  
erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung behandelt. Dabei wurde  
10 eine definierte Menge der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) mit  
Hilfe eines Rollcoaters so aufgetragen, daß sich eine Naßfilmdicke von ca.  
10 ml/m<sup>2</sup> ergab. Anschließend wurde der Naßfilm bei Temperaturen im  
Bereich von 80 bis 100 °C PMT aufgetrocknet, verfilmt und ausgehärtet. Die  
Zusammensetzung der Badlösung wird in Tabelle 4 aufgeführt.
- 15 Die Bestandteile wurden in der angegebenen Reihenfolge gemischt, und der  
pH-Wert der Lösung wurde anschließend mit einer Ammoniaklösung auf 8,2  
eingestellt. Die Lösung wurde nach dem Auftrag in einem Umluftofen bei ca.  
90 °C PMT (peak-metal-temperature) getrocknet. Die in dieser Weise  
behandelten Stahlbleche wurden danach auf ihren Korrosionsschutz und  
20 ihre mechanischen Eigenschaften geprüft.

Erfindungsgemäße Beispiele 2 bis 13, 15 bis 20 und 30 sowie  
Vergleichsbeispiele 14, 1, 2 und 4:

- Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit  
25 der in Tabelle 4 aufgeführten wässrigen Zusammensetzung behandelt,  
getrocknet und geprüft. Bei Beispiel 9 wurde jedoch bei 180° C PMT  
getrocknet. Bei Vergleichsbeispiel 14 wurde keine anorganische Verbindung  
in Partikelform zugesetzt. Beim erfindungsgemäßen Beispiel 30 entspricht  
die Zusammensetzung der vom erfindungsgemäßen Beispiel 11, wenn von



dem fehlenden Gehalt an Wachs abgesehen wird. Beim Vergleichsbeispiel 4 wurden auf Basis Galvalume® legierungsverzinkte Stahlbleche ohne nachfolgende Behandlung zum Vergleich mit den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 20 eingesetzt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Badflüssigkeiten aller Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Gehalt in Gew.-Teilen / Beispiel	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	B 11
Wasser	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Styrolacrylat	6,40	6,40				1,00	1,00	1,00		2,00	1,80
Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat			6,40	3,40	3,00	2,40	3,70	3,90		2,70	2,60
Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat				3,00	3,00	3,00	3,00	1,50	1,00	2,70	2,60
carboxylgruppenhaltiger Polyester									5,70		
Melamin-Formaldehyd									0,60		
kolloidales SiO <sub>2</sub> 10 - 20 nm		2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	1,25	2,50	1,60	1,50	1,40
pyrogene Kieselsäure	2,50										
oxidiertes Polyethylen	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Polysiloxan	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Kombination aus Silanen					0,40						
Entschäumer	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
langkettiger Alkohol	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Ammonium-Zr-Carbonat											0,40
TPA-Amin-Komplex											0,10

Gehalt in Gew.-Teilen / Beispiel	B 12	B 13	VB 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20	VB 1	VB 2
Wasser	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Styrolacrylat	4,40		2,22	2,00	1,82	1,68	1,56	1,70	1,70	4,50	4,38
Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat		4,40	3,09	2,80	2,56	2,35	2,18	2,60	2,53	4,40	4,28
Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat	2,60	2,60	3,09	2,80	2,56	2,35	2,18	2,60	2,53		
carboxylgruppenhaltiger Polyester											
Melamin-Formaldehyd											
kolloidales SiO <sub>2</sub> 10 - 20 nm	1,40	1,40		0,80	1,46	2,02	2,48	1,40	1,40		
pyrogene Kieselsäure											
oxidiertes Polyethylen	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Polysiloxan	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Kombination aus Silanen											
Entschäumer	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
langkettiger Alkohol	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Ammonium-Zr-Carbonat	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40		
TPA-Amin-Komplex	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10		
Ammoniumbichromat								0,10	0,24		0,24

[illegible]

### Ergebnisse der Prüfungen an Galvalume®-Bleichen:

Die Trockenschichtauflage der getrockneten, verfilmten, ausgehärteten und ggf. auch thermisch ausgehärteten Polymer-haltigen Beschichtungen ergab bei allen Versuchen - außer bei Vergleichsbeispiel 4 - jeweils Werte im Bereich von 900 bis 1100 mg/m<sup>2</sup>. Die getrockneten Filme wiesen eine Schichtdicke im Bereich von 0,8 bis 1 µm auf. Alle erfindungsgemäßen Beschichtungen mit Ausnahme des Beispiels 1 waren durchsichtig, farblos und zeigten einen leichten Seidenglanz, so daß der optische Charakter der metallischen Oberfläche praktisch unverändert erkennbar blieb. Beim Beispiel 1 war die Beschichtung milchig-weiß mit einem stärkeren Mattierungseffekt.

Tabelle 5: Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen

	Salzsprühtes t ASTM B117-73 Flächenkorro- sion nach 480 h in %	Salzsprühtes t ASTM B117-73 Kanten- korrosion nach 480 h in mm	Schwitzwass- er-Konstant- klima-Test DIN 50 017 KK Flächen- korrosion nach > 1680 h in %	Stapeltest Flächen- korrosion nach 28 Tagen in %	Stapeltest Kanten- korrosion nach 28 Tagen in mm
B 1	<50	30	20	100	vollständig korrodiert
B 2	40	30	20	100	vollständig korrodiert
B 3	40	30	20	100	vollständig korrodiert
B 4	20	20	0	50	vollständig korrodiert
B 5	20	20	0	40	20
B 6	20	20	0	40	20
B 7	20	20	0	40	20
B 8	15	20	0	30	20
B 9	5	30	0	0	5
B 10	20	20	0	30	5
B 11	0	12	0	0	2
B 12	0	12	0	0	2

B 13	0	12	0	0	2
VB 14	100	vollständig korrodiert	0	30	vollständig korrodiert
B 15	5	16	0	30	5
B 16	0	12	0	0	2
B 17	5	16	0	10	5
B 18	20	16	0	20	5
B 19	0	12	0	0	0
B 20	0	12	0	0	0
VB 1	90	30	20	100	vollständig korrodiert
VB 2	0	20	0	0	0
B 30	0	12	0	0	2
VB 4	100	vollständig korrodiert	100	100	vollständig korrodiert

Bei Vergleichsbeispiel 14 und den erfindungsgemäßen Beispielen 15 bis 18 wurde der Gehalt an kolloidalem Siliciumdioxid von Null kontinuierlich gesteigert. Es zeigte sich bei den Korrosionstests, daß ein Gehalt von etwa 1,46 Gew. Teilen an kolloidalem Siliciumdioxid bei Beispiel 16 für diese Testserie den besten Korrosionsschutz ergab (Tabelle 5).

Mit der Zusammensetzung des Beispiels 16 wurden Galvalume®-Bleche mit einer Schichtdicke der getrockneten erfindungsgemäßen Beschichtung von etwa 1 g/m<sup>2</sup> beschichtet und bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet. Diese Bleche wurden dann einem Salzsprühtest nach ASTM B 117-73 unterworfen (Tabelle 6).

Tabelle 6: Ergebnisse zu Beispiel 16 an bei unterschiedlicher Temperatur getrockneten Galvalume®-Blechen

Trocken-temperatur	Salzsprühtest ASTM B 117-73 Flächenkorrosion nach 72 h in %	Salzsprühtest ASTM B 117-73 Flächenkorrosion nach 240 h in %	Salzsprühtest ASTM B 117-73 Flächenkorrosion nach 480 h in %	Salzsprühtest ASTM B 117-73 Flächenkorrosion nach 720 h in %
20 °C	0,5	10	10	10

40 °C	0,5	10	10	10
60 °C	0	2,5	5	5
80 °C	0	0	0	5
100 °C	0	0	0	2,5
120 °C	0	0	0	2,5

Für Verfahrensvarianten beim besonders guten Beispiel 16 ergab sich, daß die Temperatur zum Trocknen der wässrigen Zusammensetzung auf dem Galvalume®-Blech mindestens etwa 60 °C betragen sollte, um besonders

5 gute Ergebnisse des Korrosionsschutzes zu erbringen. Mit erhöhter Temperatur wird eine bessere Filmbildung und Vernetzung erzielt.

Tabelle 7: Ergebnisse der mechanischen Prüfungen

	Pendelhärte nach König, nach DIN 53 157	Dornbiegetest mit konischem Dorn von 3,2 mm bis 38 mm Durchmesser, nach DIN ISO 6860	Näpfchenzugtest nach Erichsen
B 1	60	Risse < 1,5 mm	unbeeinträchtigt
B 2	80	Risse < 1,5 mm	unbeeinträchtigt
B 3	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 4	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 5	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 6	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 7	70	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 8	80	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 9	120	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 10	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 11	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 12	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 13	80	keine Risse	unbeeinträchtigt
VB14	40	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 15	50	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 16	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 17	60	keine Risse	unbeeinträchtigt

B 18	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 19	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 20	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
VB 1	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
VB 2	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 30	60	keine Risse	gerissen, Abrieb
VB 4	nicht anwendbar	nicht anwendbar	gerissen, Abrieb: schlechter als VB 3

Die kleinsten Werte der Korrosionstests der Tabellen 5 und 6 geben die besten Resultate wieder. Auch die Ergebnisse der Tests der Tabelle 7 zeigen zwischen den verschiedenen polymeren Beschichtungen deutliche Unterschiede, vor allem beim Stapeltest. Die besten erfindungsgemäßen Beschichtungen sind bezüglich der Korrosionsbeständigkeit auf Flächen den chromathaltigen Beschichtungen zumindest ebenbürtig. Falls jedoch den erfindungsgemäßen Beschichtungen auch Chromat zugesetzt werden sollte, kann auch die Kantenkorrosion den bisher bekannten chromathaltigen Produkten als mindestens ebenbürtig angesehen werden.

Der sog. Stapeltest kann u.a. der Prüfung auf Rostbildung dienen. Mit diesem Kurzzeit-Test läßt sich der Korrosionsschutz z.B. von behandelten Bandoberflächen bezüglich des Einflusses von feuchtwarmer Atmosphäre beurteilen, wie sie z.B. bei Lagerung oder Transport durch verschiedene Klimazonen eines aufgewickelten Bandes (= Coil) auftreten kann. Hierfür werden jeweils 8 oder 10 beidseitig mit der Behandlungsflüssigkeit behandelte und getrocknete Prüfbleche z.B. im Format 80 x 80 mm mit einer Schlagschere geschnitten. Die Schnittkanten bleiben ungeschützt und unbehandelt. Die Bleche müssen plan sein und werden horizontal und so gestapelt, daß der Grat der Schnittkanten in eine Richtung zeigt. Zwischen die Bleche wird mittels einer Bürette 1 ml VE-Wasser je 100 cm<sup>2</sup> Oberfläche auf die jeweilige Substratoberfläche aufgebracht. Der Blechstapel wird dann in PE-Folie wasserdicht verpackt und verschweißt, so daß das VE-Wasser während der Prüfung nicht verdunsten bzw. entweichen kann. Der derart



verpackte Blechstapel wird in eine Prüfkammer nach DIN 50 017 KK über eine Prüfzeit von 4 Wochen eingelagert. Danach wird beurteilt, welche Art von Rost (Rotrost, Schwarzrost, Weißrost) sich im Kantenbereich entwickelt hat und welcher prozentuale Flächenanteil hier davon betroffen ist.

5 Außerdem wird beurteilt, welche Art von Rost sich über die gesamte Oberfläche entwickelt hat und wie groß der prozentuale korrodierte Flächenanteil auf der behandelten Blechoberfläche ist. Galvalume®-Bleche korrodieren hierbei zunächst weiß bzw. schwarz und - wenn die Aluminium-Zink-Legierungs-beschichtung aufgebraucht bzw. bis auf das Stahlblech

10 beschädigt ist - vergleichbar mit Stahl rot.

Die Pendelhärte wurde über jeweils 5 Meßwerte gemittelt, wobei die Werte entsprechend auf- bzw. abgerundet wurden. Je niedriger die Pendelhärte ist, desto weicher ist der Film und üblicherweise ist dann auch die Haftung des

15 Films auf der metallischen Oberfläche besser. Andererseits sind Gitterschnittergebnisse, die die Adhäsion charakterisieren könnten, bei derart dünnen Filmen nicht besonders aussagekräftig. Beim Vergleichsbeispiel 14 in Zusammenhang mit den Beispielen 15 bis 18 zeigt sich eine Härtezunahme aufgrund einer Zugabe von SiO<sub>2</sub>-Partikeln.

20

Die zähelastischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtung wurden so eingestellt, daß die Beschichtung weder zu weich, noch zu hart für den mechanischen Angriff der Werkzeuge während der Umformung ist. Dadurch bleibt eine weitgehend unbeschädigte Beschichtung nach der

25 Umformung erhalten. Außerdem werden die Schnittkanten durch diese zähelastischen Eigenschaften relativ gut geschützt, da die Beschichtung an den Schnittkanten nicht splittet und teilweise sogar auf die Schnittkante aufgezogen wird und dadurch einen erhöhten Kantenschutz erzielt. Ein Splintern der erfindungsgemäßen Beschichtung während der Herstellung von

30 Blechabschnitten würde eine Verschmutzung der Formwerkzeuge verursachen, die zu unerwünschten Markierungen während der auf die Formgebung folgenden Prozeßschritte auf den Blechoberflächen führen

kann. Aufgrund des optimierten zähelastischen Verhaltens ist überraschenderweise ein Gleit- und ein Reibverhalten erzielt worden, das keine anfänglich sehr niedrigen Werte und dann einen sehr schnellen Anstieg der Gleit- und Reibwerte ergibt, sondern außerordentlich lange  
5 niedrige Werte des Gleitens und Reibens während unterschiedlicher Umform-Folgeprozesse ermöglicht.

Der Dornbiegetest belegt die gute Flexibilität und die gute Haftung der Beschichtung zum metallischen Untergrund sowie ihre hervorragende  
10 Umformbarkeit.

Das Umformen erfolgte mit einer Näpfchenzugmaschine der Fa. Erichsen, Modell 142-20, mit einer Niederhaltekraft von 2500 kp und mit einer Ziehkraft von 2 Mp. Aus den erfindungsgemäß behandelten Blechabschnitten aus  
15 Galvalume® wurden Ronden von 60 mm Durchmesser ausgestanzt, die zu hutförmigen Näpfchen mit Krempe meistens ca. 15 bis 17 mm tief und mit einem Näpfchendurchmesser von ca. 35 mm gezogen wurden. In den Bereichen der Innenradien der Näpfchen trat ohne Zusatz eines Gleit- oder/und Umformmittels wie Wachs eine Beschädigung der Aluminium-Zink-  
20 Blume auf, teilweise mit einem extrem starken metallischen Abrieb. Durch einen ggf. auch nur geringen Zusatz eines Gleit- oder/und Umformmittels wurde diese Oberflächenbeschädigung vermieden und die Krempe (Ronde) auf Durchmesser im Bereich von etwa 48 mm zusammengezogen. Ohne den Zusatz eines Gleit- oder/und Umformmittels wurde das Umformen  
25 beeinträchtigt, indem die Krempe (Ronde) in geringerer Weise als mit diesem Zusatz ihren Durchmesser verringerte, etwa auf Durchmesser nur im Bereich von etwa 58 mm. Dieser Durchmesser ist teilweise auch vom Zeitpunkt des Auftretens eines Risses und der damit verbundenen Maschinenabschaltung abhängig. Die Näpfchen waren dann meistens nur 5  
30 bis 10 mm tief gezogen worden. Zusätzlich trat ohne Zusatz eines Gleit- oder/und Umformmittels immer ein meist längerer Riß im Bereich des Außenradius des Näpfchens auf, wodurch sich die mittlere tiefgezogene

- Fläche des Näpfchens wie bei einer teilweise geöffneten Dose steil stehend nach einer Seite hin abhob. Beim Vergleichsbeispiel 14 in Zusammenhang mit den Beispielen 15 bis 18 zeigte sich kein Unterschied in der visuellen Ausprägung der gezogenen Näpfchen bezüglich des großen
- 5 Außendurchmessers, der Formausbildung und der Oberflächenausbildung. Auch ein Benetzen der Oberfläche mit einer Kupfersulfatlösung, so daß sich auf Fehlstellen in der organischen Beschichtung aufgrund der Reaktion der Zinkbeschichtung mit dem Kupfersulfat ein rotbraun bis schwarz gefärbte Reaktionsoberfläche ausbilden konnte, zeigte keine Unterschiede zwischen
- 10 Näpfchen mit unterschiedlichem  $\text{SiO}_2$ -Partikelgehalt an. Die guten Umformeigenschaften scheinen daher von dem Gehalt an organischer Substanz, insbesondere vom oxidierten Polyethylen, zu stammen und werden durch den Gehalt an anorganischen Partikeln positiv beeinflusst.
- 15 Bleche, wie sie in dem erfindungsgemäßen Beispiel 11 beschichtet wurden, wurden bei unterschiedlicher Temperatur PMT, nämlich bei Raumtemperatur über 72 Stunden, bei 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C oder 120 °C über jeweils 5 Minuten und danach über mindestens 70 Stunden bei Raumtemperatur weitergetrocknet. Es zeigte sich kein Unterschied in der visuellen
- 20 Ausprägung der gezogenen Näpfchen bezüglich des großen Außendurchmessers, der Formausbildung und der Oberflächenausbildung, auch nicht nach Benetzen mit Kupfersulfat. Allerdings zeigte sich beim Salzsprühtest, daß bei den entsprechend dem erfindungsgemäßen Beispiel 11 behandelten Substratabschnitten, die bei einer Temperatur von 20 °C, 40
- 25 °C oder 60 °C getrocknet wurden, nur ein befriedigender, aber mit steigender Temperatur besserer Korrosionsschutz erreichbar war. Die mit dem erfindungsgemäßen Beispiel 11 behandelten Substratabschitte, die bei einer von Temperatur 80 °C, 100 °C oder 120 °C getrocknet wurden, zeigten einen guten, mit steigender Temperatur sogar einen sehr guten Korrosionsschutz.
- 30 Es wird erwartet, daß die an Galvalume®-Bleichen ausgeführten Versuche und ermittelten Ergebnisse auf Bleche, die mit AlSi-, ZnAl-, ZnFe-, ZnNi-, Al und Zn-Beschichtungen versehen sind, ohne Änderung der

Verfahrensparameter übertragbar sind und zu nahezu gleichartigen Ergebnissen führen.

B) Behandlung von kaltgewalztem Stahl (CRS):

Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 21 bis 28 und unter Bezug auf die  
5 Vergleichsbeispiele 5 bis 8 wird im folgenden eingegangen auf

1. den steigenden Anteil des Korrosionsinhibitors (Beispiele 21 bis 25),
2. die Beispiele 26 und 28 für Styrol-Butadien-Mischpolymerisate als Filmbildner,
3. die Beispiele 27 und 28 für Epoxid-Mischpolymerisate als Filmbildner,
- 10 4. die Vergleichsbeispiele 5 bis 8 für Stahl im unbehandelten, beölten, alkaliphosphatierten oder zinkphosphatierten Zustand.

Die nachfolgenden Beispiele 21 bis 28 sind im Vergleich zu den Beispielen 1 bis 20 an Galvalume®-Bleichen speziell zur Vorbehandlung vor dem Lackieren bzw. zur Behandlung jeweils von kaltgewalztem Stahl (CRS)  
15 gedacht. Ziel ist es, im Vergleich zu der bisher üblichen Beölung der Stahloberflächen als temporärem Korrosionsschutz eine korrosionsschützend vorbehandelte Stahloberfläche einzusetzen, die anders als der Ölfilm vor der nachfolgenden Lackierung nicht mehr entfernt werden muß und dadurch ggf. erhebliche Vorteile bezüglich der Umweltbelastung  
20 bringt: Die Entsorgung des Korrosionsschutzöles aus den Reinigerbädern, die üblicherweise vor der nachfolgenden Lackierung im Einsatz sind, entfällt dadurch weitgehend oder vollständig, falls nicht auch bisher schon auf diese Reinigungsprozesse vollständig verzichtet werden konnte, weil die Oberflächen während des Transports, der Lagerung oder/und der  
25 Weiterverarbeitung der metallischen Substrate nicht verschmutzt wurden oder/und nicht beölt wurden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist als Primer-integrierte Vorbehandlung zur Herstellung von lackierten Oberflächen aus kaltgewalztem Stahl von wirtschaftlicher Bedeutung: Erfindungsgemäß wird eine korrosionsschützende Behandlung der Stahloberfläche vorgeschlagen, die  
5 zunächst während Transport, Lagerung und Weiterverarbeitung der Stahloberfläche einen Korrosionsschutz bietet und anschließend ein Teil der Gesamtlackierung ist. Damit ist es gelungen, einen Pretreatment-Primer für Stahl zu entwickeln.

#### Erfindungsgemäßes Beispiel 21:

10 Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten Stahlband der Güteklasse ST 1405 erhalten wurden, die zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt waren, wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung  
15 behandelt. Dabei wurde eine definierte Menge der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) mit Hilfe eines Rollcoaters so aufgetragen, daß sich eine Naßfilmdicke von ca. 10 ml/m<sup>2</sup> ergab. Anschließend wurde der Naßfilm bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 100 °C PMT aufgetrocknet, verfilmt und ausgehärtet. Die Badflüssigkeit hatte die  
20 Zusammensetzung entsprechend den Angaben der Tabelle 4.

#### Erfindungsgemäße Beispiele 22 bis 28:

Stahlbleche wurden wie im Beispiel 21 beschrieben mit der in Tabelle 4  
25 aufgeführten Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft.

#### Vergleichsbeispiel 5:

Stahlbleche der Güteklasse ST 1405 ohne korrosionsschützende Behandlung wurden einem Schwitzwasser-Wechselklimatetest nach DIN 50  
30 017 KFW unterworfen (siehe Tabelle 8).

Vergleichsbeispiel 6:

5 Stahlbleche der Güteklasse ST 1405 wurden mit einer handelsüblichen Walzwerkbeölung behandelt. Danach wurden sie einem Schwitzwasser-Wechselklimatest nach DIN 50 017 KFW unterworfen (siehe Tabelle 8).

Vergleichsbeispiel 7:

10 Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten Stahlband der Güteklasse ST 1405 erhalten wurden, die zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt waren, wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der handelsüblichen Alkaliphosphatierung Unibond® WH  
15 wurden sie einem Schwitzwasser-Wechselklimatest nach DIN 50 017 KFW unterworfen (siehe Tabelle 8).

Vergleichsbeispiel 8:

20 Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten Stahlband z. B. der Güteklasse ST 1405 erhalten wurden, die zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt waren, wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der handelsüblichen Triaktionen-Zinkphosphatierung Gardobond® 101 , wie sie in der Allgemeinindustrie im Einsatz ist, behandelt,  
25 einem Schwitzwasser-Wechselklimatest nach DIN 50 017 KFW unterworfen (siehe Tabelle 8).

Ergebnisse der Prüfungen an behandeltem, kaltgewalzten Stahl:

Die getrockneten und bei der Trocknung thermisch ausgehärteten Filme der erfindungsgemäßen Polymer-haltigen Beschichtungen zeigten eine

Schichtdicke im Bereich von 0,8 bis 1  $\mu\text{m}$ . Die Beschichtung der Vergleichsbeispiele 7 und 8 wies eine Dicke von etwa 0,3 bzw. 1,5  $\mu\text{m}$  auf. Alle erfindungsgemäßen Beschichtungen waren durchsichtig, farblos und zeigten einen leichten Seidenglanz, so daß der optische Charakter der metallischen Oberfläche praktisch unverändert erkennbar blieb.

Tabelle 8: Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen der Beispiele 21 bis 28 und der Vergleichsbeispiele 5 bis 8

Schwitzwasser Wechselklima- test nach DIN 50 017 KFW	Flächen- korrosion nach 1 Cyklus in %	Flächen- korrosion nach 3 Cyklen in %	Flächen- korrosion nach 5 Cyklen in %	Flächen- korrosion nach 7 Cyklen in %	Flächen- korrosion nach 10 Cyklen in %
B 21	0	0	5	15	20
B 22	0	0	2	10	15
B 23	0	0	0	2	5
B 24	0	0	0	0	0
B 25	0	0	0	0	0
B 26	0	0	0	0	0
B 27	0	0	0	0	0
B 28	0	0	0	0	0
VB 5	80	100	entfällt	entfällt	entfällt
VB 6	5	20	30	40	60
VB 7	30	70	100	entfällt	entfällt
VB 8	20	30	60	100	entfällt

Tabelle 9: Ergebnisse der mechanischen Prüfungen

	Pendelhärte nach König, nach DIN 53 157	Dornbiegetest mit konischem Dorn von 3,2 mm bis 38 mm Durchmesser, nach DIN ISO 6860	Näpfchenzugtest nach Erichsen
B 21	60	keine Risse	unbeeinträchtigt

B 22	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 23	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 24	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 25	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 26	50	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 27	70	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 28	55	keine Risse	unbeeinträchtigt

Die Versuchsergebnisse an den erfindungsgemäßen Beispielen 21 bis 25 zeigen, daß ein erhöhter Anteil an Korrosionsinhibitor den Korrosionsschutz spürbar verbessert. Anhand der Beispiele 26 bis 28 wird deutlich, daß durch

5 den Zusatz von Acrylat-Epoxid-Mischpolymerisat bzw. von Styrol-Butadien-Copolymerisat anstelle von Styrolacrylat bzw. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat eine verbesserte Haftung zum Untergrund und eine erhöhte Chemikalienbeständigkeit insbesondere gegen alkalische Stoffe erzielt wird. Hierbei zeigte sich, daß die Korrosionsbeständigkeit ab einem

10 Mindestgehalt an mindestens einem Korrosioninhibitor gute bzw. gleichmäßig gute Ergebnisse ergibt. Die Beschichtungen der erfindungsgemäßen Beispiele 21 bis 28 sind hervorragend zur Umformung von kaltgewalztem Stahl geeignet. Die Vergleichsbeispiele 5 bis 8 brauchten hierbei nicht getestet zu werden, da deren Beschichtungen für Umformungen

15 gänzlich ungeeignet sind.

Im Vergleich zur beölten Substratoberfläche ohne klassische Korrosionsschutzschicht (VB 6) sowie im Vergleich zur sogenannten nicht-schichtbil-denden Vorbehandlungsschicht bzw. schichtbildenden Vorbehandlungsschicht wie z.B. durch Alkaliphosphatieren (VB 7) oder

20 Zinkphosphatieren (VB 8), bei der die vorbehandelten Bleche anschließend überlackiert werden, haben die erfindungsgemäßen Beschichtungen vor allem den Vorteil, daß an während der Lackierung schwer oder nur unzureichend zugänglichen Oberflächenbereichen ein durchaus ausreichender bis befriedigender Korrosionsschutz durch die

25 erfindungsgemäße Schutzschicht sichergestellt werden kann, z.B., wenn



Band erfindungsgemäß beschichtet und erst danach umgeformt wird und ggf. danach lackiert wird. Im Vergleich zur beölten Substratoberfläche ohne klassische Korrosionsschutzschicht sowie im Vergleich zur sogenannten nicht-schichtbildenden Vorbehandlungsschicht bzw. schichtbildenden  
5 Vorbehandlungsschicht wie z.B. durch Alkaliphosphatieren oder Zinkphosphatieren, die überlackiert werden müssen, hat das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin den Vorteil, auch ohne Lackierung einen befriedigenden Korrosionsschutz zu gewährleisten, z.B. bei Architekturblechen im Innenbereich oder in geschützten Bereichen ohne  
10 höhere Luftfeuchtigkeit z.B. verbaut unter dem Dach

Die Beschichtungen entsprechend den Beispielen 21 bis 28 sind als Vorbehandlungsschicht vor dem Lackieren oder als Behandlungsschicht von kaltgewalztem Stahl (CRS) gut geeignet, der nach einer entsprechenden Lagerzeit zu Formteilen weiterverarbeitet und anschließend lackiert wird oder  
15 der zu Komponenten ohne nachfolgende Lackierung im Innenbereich verarbeitet wird und daher nicht der durch Freibewitterung üblichen Beanspruchung ausgesetzt wird.

Die Beschichtung entsprechend der erfindungsgemäßen Beispiele 26 bis 28 ist bedingt durch die Kunstharzkomination mit einem hohen Anteil an  
20 Epoxid-Acrylat-Mischpolymerisat bzw. Sytol-Butadien-Copolymerisat im Außenbereich nur als Vorbehandlung vor einer nachfolgenden Lackierung geeignet und nicht als dauerhafter Blankkorrosionsschutz im Außenbereich, da diese Beschichtung nicht ausreichend gegen die UV-Strahlungsbelastung beständig ist, wie sie während einer Freibewitterung einwirkt. Im  
25 Innenbereich können diese Beschichtungen nur bei sehr geringer Luftfeuchtigkeit als Behandlung ohne nachfolgenden Lack eingesetzt werden.

Es ist erstaunlich, daß es für den Einsatz auf besonders korrosionsempfindlichen Oberflächen wie z.B. Stahl gelang, eine Polymer-  
30 haltige Beschichtung zu entwickeln, die auf wässriger Basis ist, die frei von

oder relativ arm an organischen Lösemitteln ist, die bei niedriger Temperatur - unter 120 °C PMT, insbesondere im Bereich von 60 bis 80 °C PMT - und schnell - bei Bandanlagen innerhalb einer Zeit von 1 bis 3 s bzw. bei Teilebeschichtung durch Tauchen wegen der Ablaufkanten in einer Zeit von 5 bis 10 Minuten, bei Sprühen von Teilen in einer Zeit bis zu 5 Minuten - trocknen, verfilmen und üblicherweise zumindest teilweise vernetzen kann und trotzdem eine gute Korrosionsbeständigkeit gewährleistet. Vorzugsweise sollen derartige erfindungsgemäße Beschichtungen auf Stahl ein Schichtgewicht von 0,8 bis 2 g/m<sup>2</sup>, entsprechend einer Schichtdicke im Bereich etwa von 0,7 bis 2,5 µm, aufweisen.

#### C) Behandlung bzw. Vorbehandlung von Magnesiumgußteilen:

##### Erfindungsgemäßes Beispiel 29:

Gußteile in Form von ca. 5 mm dicken Platten aus den Magnesiumlegierungen AZ91D und AM50A auf Basis von MgAlZn bzw. MgAlMn wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung behandelt. Dabei wurde eine Menge der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) durch Eintauchen in die Behandlungsflüssigkeit aufgetragen, so daß sich eine durchschnittliche Naßfilmdicke von ca. 1 bis 1,5 ml/m<sup>2</sup> ergab. Anschließend wurde der Naßfilm bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 100 °C PMT aufgetrocknet, verfilmt und ausgehärtet. Die Badlösung hatte die Zusammensetzung entsprechend Tabelle 4.

##### Vergleichsbeispiel 9:

Im Vergleich zu Beispiel 29 wurde die Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 2 (siehe Tabelle 4) entsprechend dem Verfahren von Beispiel 29 auf Platten der gleichartigen Magnesiumlegierungen aufgebracht.

Ergebnisse der Prüfungen an Magnesiumgußteilen:Tabelle 10: Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen

	Salzsprühtes t ASTM B117-73 Flächenkorro- sion nach 120 h in %	Salzsprühtes t ASTM B117-73 Flächenkorro- sion nach 240 h in %	Salzsprühtes t ASTM B117-73 Flächenkorro- sion nach 480 h in %	Salzsprühtes t ASTM B117-73 Kanten- korrosion nach 480 h in mm	Schwitzwass- er-Konstant- klima-Test DIN 50 017 KK Flächen- korrosion nach 240 h in %
B 29	0	10	20	0	0
VB 9	0	10	20	0	0

- 5 Die Pendelhärtebestimmung der erfindungsgemäßen Beschichtung ergab Werte von 60. Da Magnesiumlegierungen mit wenigen Ausnahmen nicht tiefziehfähig sind, konnte der Dornbiegetest nicht durchgeführt werden. Die getrockneten und bei der Trocknung thermisch ausgehärteten Filme der erfindungsgemäßen Polymer-haltigen Beschichtungen zeigten eine
- 10 durchschnittliche Schichtdicke von etwa 1,2 µm. Die Beschichtung des Vergleichsbeispiels 9 wies eine durchschnittliche Schichtdicke von etwa 1,2 µm auf. Die erfindungsgemäße Beschichtung war durchsichtig, farblos und zeigte einen leichten Seidenglanz, so daß der optische Charakter der metallischen Oberfläche praktisch unverändert erkennbar blieb. Die
- 15 chromfreie erfindungsgemäße Beschichtung war einer Chrom- und Polymer-haltigen Beschichtung bezüglich der Korrosionsbeständigkeit gleichwertig.

D) Behandlung bzw. Vorbehandlung von Galvalume®-Stahlblechen und von verzinkten Stahlblechen in chromfreien Mehrschichtsystemen:

Erfindungsgemäßes Beispiel 30:

- 20 Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten Stahlband durch Beschichtung mit 55 % AlZn (Galvalume®) legierungsverzinkt wurden bzw.

durch Eintauchen in Zinkschmelze feuerverzinkt wurden (HDG), die danach zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt wurden und die geschnitten wurden, wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und  
5 anschließend mit einer ersten wässrigen Zusammensetzung behandelt. Beide Arten von Stahlblechen wurden bei diesem Versuch und bei den verwandten Versuchen parallel untersucht. Dabei wurde eine definierte Menge der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) mit Hilfe eines Rollcoaters so aufgetragen, daß sich eine Naßfilmdicke von ca. 10 ml/m<sup>2</sup>  
10 ergab. Anschließend wurde der Naßfilm bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 100 °C PMT aufgetrocknet, verfilmt und ausgehärtet. Die Zusammensetzung der ersten Badlösung wird in Tabelle 11 wiedergegeben.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde anschließend eine zweite Behandlung mit einer zweiten, erfindungsgemäßen wässrigen  
15 Zusammensetzung durchgeführt. Dabei wurde eine definierte Menge der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) mit Hilfe eines Rollcoaters so aufgetragen, daß sich eine Naßfilmdicke von ca. 10 ml/m<sup>2</sup> ergab. Anschließend wurde der Naßfilm bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 100 °C PMT aufgetrocknet, verfilmt und ausgehärtet. Die  
20 Zusammensetzung der zweiten Badlösung wird in Tabelle 11 wiedergegeben.

- 91 -

Tabelle 11: Zusammensetzung der Badflüssigkeiten aller Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Beispiel Gehalt in Gew.-Teilen	B 30	B 31	B 32	B 33	B 34	B 35
Zusammensetzung der Badlösung für den Behandlungsgang 1						
Wasser	100	100	100	100	100	100
Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat				0,80		0,80
Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat	0,80	1,60	1,60	0,80	0,80	
kolloidales SiO <sub>2</sub> 10 - 20 nm	0,80	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
Polysiloxan	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Entschäumer	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ammonium-Zr-Carbonat			0,40	0,40	0,40	0,40
TPA-Amin-Komplex	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Trockenschichtdicke, nm	160	320	320	320	240	240
Zusammensetzung der Badlösung für den Behandlungsgang 2						
Wasser	100	100	100	100	100	100
Styrolacrylat	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60
Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60
kolloidales SiO <sub>2</sub> 10 - 20 nm	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
oxidiertes Polyethylen	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Polysiloxan	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Entschäumer	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
langkettiger Alkohol	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Ammonium-Zr-Carbonat	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
TPA-Amin-Komplex	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Trockenschichtdicke, nm	1000	1000	1000	1000	1000	1000

- 92 -

Beispiel Gehalt in Gew.-Teilen	B 36	B 37	B 38	B 39	B 40
Zusammensetzung der Badlösung für den Behandlungsgang 1					
Wasser	100	100	100	100	100
Silane	0,80	1,60	2,40		
Phosphonate				0,03	
Gemisch auf Basis von $ZrF_6$ und Polyacrylsäure					0,07
Trockenschichtdicke, nm	80	160	240	< 80	10
Zusammensetzung der Badlösung für den Behandlungsgang 2					
Wasser	100	100	100	100	100
Styrolacrylat	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Acryl-Polyester-Polyurethan- Mischpolymerisat	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60
Ethylen-Acryl- Mischpolymerisat	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60
kolloidales $SiO_2$ 10 - 20 nm	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
oxidiertes Polyethylen	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Polysiloxan	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Entschäumer	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
langkettiger Alkohol	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Ammonium-Zr-Carbonat	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
TPA-Amin-Komplex	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Trockenschichtdicke, nm	1000	1000	1000	1000	1000

Beispiel Gehalt in Gew.-Teilen	VB10	B 41	VB11	VB12	VB13
Zusammensetzung der Badlösung für den Behandlungsgang 1					
Wasser	100	100	100	100	100
Silangemisch			1,60		
Phosphonate				0,03	
Gemisch auf Basis von $ZrF_6$ und Polyacrylsäure					0,07
Styrolacrylat		1,80			
Acryl-Polyester-Polyurethan- Mischpolymerisat	0,80	2,60			
Ethylen-Acryl- Mischpolymerisat	0,80	2,60			
kolloidales $SiO_2$ 10 - 20 nm	1,60	1,40			
oxidiertes Polyethylen		0,50			
Polysiloxan	0,02	0,10			
Entschäumer	0,02	0,10			
langkettiger Alkohol		0,40			
Ammonium-Zr-Carbonat	0,40	0,40			
TPA-Amin-Komplex		0,10			
Trockenschichtdicke, nm	320	1000	160	160	10
Ohne zweiten Behandlungsgang					

Die applizierte Trockenschichtdicke wird jeweils näherungsweise angegeben.

Erfindungsgemäßes Beispiel 31 bis 35:

- 5 Legierungsverzinkte bzw. feuerverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 30 beschrieben mit der Behandlungsflüssigkeit entsprechend Tabelle 11 behandelt, getrocknet und geprüft.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde anschließend eine zweite, erfindungsgemäße Behandlung mit der zweiten Badlösung entsprechend Tabelle 11 wie im Beispiel 30 beschrieben durchgeführt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 36:

- 5 Legierungsverzinkte bzw. feuerverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 30 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft. Die Badlösung bestand im wesentlichen aus einem Gemisch aus 67 Gew.-% Bis-1,2-(triethoxysilyl)ethan und 33 Gew.-% Aminopropyltriethoxysilan, dem Essigsäure (Eisessig), technisch reines,
- 10 vergälltes Methanol und demineralisiertes Wasser zugesetzt wurde. Der Silangehalt der eingesetzten Lösung betrug 0,8 Gew.-%. Die Essigsäure diente hierbei der Anpassung des pH-Werts, der Methanolgehalt der Erleichterung der Hydrolyse der Silane. Über die Konzentration der Lösung wurde die Trockenfilmdicke eingestellt.
- 15 Hierbei ergab sich beim Trocknen ein Trockenfilm von etwa 80 nm Dicke. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde anschließend eine zweite, erfindungsgemäße Behandlung mit der zweiten Badlösung wie im Beispiel 30 beschrieben durchgeführt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 37:

- 20 Legierungsverzinkte bzw. feuerverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 30 beschrieben mit der nachfolgend genannten Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft. Die Badlösung bestand im wesentlichen aus einem Gemisch aus 67 Gew.-% Bis-1,2-(triethoxysilyl)ethan und 33 Gew.-% Aminopropyltriethoxysilan, dem Essigsäure (Eisessig), technisch
- 25 reines, vergälltes Methanol und demineralisiertes Wasser zugesetzt wurde. Der Silangehalt der eingesetzten Lösung betrug 1,6 Gew.-%. Die Essigsäure diente hierbei der Anpassung des pH-Werts, der Methanolgehalt der Erleichterung der Hydrolyse der Silane. Über die Konzentration der Lösung wurde die Trockenfilmdicke eingestellt.



Hierbei ergab sich beim Trocknen ein Trockenfilm von etwa 160 nm Dicke. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde anschließend eine zweite, erfindungsgemäße Behandlung mit der zweiten Badlösung entsprechend Tabelle 11 wie im Beispiel 30 beschrieben durchgeführt.

5 Erfindungsgemäßes Beispiel 38:

Legierungsverzinkte bzw. feuerverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 30 beschrieben mit der nachfolgend genannten Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft. Die Badlösung bestand im wesentlichen aus einem Gemisch aus 67 Gew.-% Bis-1,2-(triethoxysilyl)ethan und 33  
10 Gew.-% Aminopropyltriethoxysilan, dem Essigsäure (Eisessig), technisch reines, vergälltes Methanol und demineralisiertes Wasser zugesetzt wurde. Der Silangehalt der eingesetzten Lösung betrug 2,4 Gew.-%. Die Essigsäure diente hierbei der Anpassung des pH-Werts, der Methanolgehalt der Erleichterung der Hydrolyse der Silane. Über die Konzentration der Lösung  
15 wurde die Trockenfilmdicke eingestellt.

Hierbei ergab sich beim Trocknen ein Trockenfilm von etwa 240 nm Dicke. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde anschließend eine zweite, erfindungsgemäße Behandlung mit der zweiten Badlösung entsprechend Tabelle 11 wie im Beispiel 30 beschrieben durchgeführt.

20 Erfindungsgemäßes Beispiel 39:

Legierungsverzinkte bzw. feuerverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 30 beschrieben mit der nachfolgend genannten Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft. Die Badlösung bestand neben vollentsalztem Wasser aus Phosphon-Verbindungen, wobei ein sehr hoher  
25 Gehalt an Verbindungen auf Basis von 1,12-Dodecandiphosphonsäure enthalten war.

Hierbei ergab sich beim Trocknen ein Trockenfilm von durchschnittlich weniger als 80 nm Dicke, insbesondere von ein oder wenigen Moleküllagen,

wobei sich die Phosphonverbindungen vorwiegend senkrecht zur Oberfläche ausrichteten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde anschließend eine zweite, erfindungsgemäße Behandlung mit der zweiten Badlösung entsprechend Tabelle 11 wie im Beispiel 30 beschrieben durchgeführt.

5 Erfindungsgemäßes Beispiel 40:

Legierungsverzinkte bzw. feuerverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 30 beschrieben mit der nachfolgend genannten Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft. Die Badlösung bestand aus:

- 2 g/L Hexafluorozirkonsäure,
- 10 0,3 g/L  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,
- 1,8 g/L Polyacrylsäure (Molekulargewicht: ca. 100.000),
- 2 g/L  $\text{SiO}_2$  (als kolloidale Silica-Dispersion) und
- 1 g/L  $\text{MnCO}_3$ .

15 Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde anschließend eine zweite, erfindungsgemäße Behandlung mit der zweiten Badlösung entsprechend Tabelle 11 wie im Beispiel 30 beschrieben durchgeführt.

Bei Beispiel 41 und bei den Vergleichsbeispielen 11 bis 13 wurde nur der erste Behandlungsgang durchgeführt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 41:

20 Legierungsverzinkte bzw. feuerverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 30 beschrieben mit der Behandlungsflüssigkeit entsprechend Tabelle 11 behandelt, getrocknet und geprüft.

Vergleichsbeispiel 10:

25 Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten Stahlband durch Beschichtung mit 55 % AlZn (Galvalume®) legierungsverzinkt wurden bzw. durch Eintauchen in Zinkschmelze feuerverzinkt wurden (HDG), die danach

zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt wurden und die geschnitten wurden, wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der wässrigen Zusammensetzung behandelt. Dabei  
5 wurde eine definierte Menge der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) mit Hilfe eines Rollcoaters so aufgetragen, daß sich eine Naßfilmdicke von ca. 10 ml/m<sup>2</sup> ergab. Anschließend wurde der Naßfilm bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 100 °C PMT aufgetrocknet, verfilmt und ausgehärtet. Die Badlösung zeigte eine Zusammensetzung entsprechend Tabelle 11.

10 Vergleichsbeispiel 11:

Legierungsverzinkte bzw. feuerverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 30 beschrieben mit der nachfolgend genannten Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft. Die Badlösung bestand im wesentlichen aus einem Gemisch aus 67 Gew.-% Bis-1,2-(triethoxysilyl)ethan und 33  
15 Gew.-% Aminopropyltriethoxysilan, dem Essigsäure (Eisessig), technisch reines, vergälltes Methanol und demineralisiertes Wasser zugesetzt wurde. Der Silangehalt der eingesetzten Lösung betrug 1,6 Gew.-%. Die Essigsäure diente hierbei der Anpassung des pH-Werts, der Methanolgehalt der Erleichterung der Hydrolyse der Silane. Über die Konzentration der Lösung  
20 wurde die Trockenfilmdicke eingestellt. Hierbei ergab sich beim Trocknen ein Trockenfilm von etwa 160 nm Dicke.

Vergleichsbeispiel 12:

Legierungsverzinkte bzw. feuerverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 30 beschrieben mit der nachfolgend genannten Behandlungsflüssigkeit  
25 behandelt, getrocknet und geprüft. Die Badlösung bestand neben vollentsalztem Wasser aus Phosphon-Verbindungen, wobei ein sehr hoher Gehalt an Verbindungen auf Basis von 1,12-Dodecandiphosphonsäure enthalten war. Hierbei ergab sich beim Trocknen ein Trockenfilm von durchschnittlich weniger als 80 nm Dicke, insbesondere von ein oder

wenigen Moleküllagen, wobei sich die Phosphonverbindungen vorwiegend senkrecht zur Oberfläche ausrichteten.

Vergleichsbeispiel 13:

Legierungsverzinkte bzw. feuerverzinkte Stahlbleche wurden wie im Vergleichsbeispiel 10 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft. Die Badlösung bestand aus:

- 2 g/L Hexafluorozirkonsäure,
- 0,3 g/L  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,
- 10 1,8 g/L Polyacrylsäure (Molekulargewicht: ca. 100.000),
- 2 g/L  $\text{SiO}_2$  (als kolloidale Silica-Dispersion) und
- 1 g/L  $\text{MnCO}_3$ .

#### Ergebnisse der Prüfungen an Galvalume<sup>®</sup>-Blechen bzw. an feuerverzinkten Blechen (HDG)

Die Trockenschichtauflage der getrockneten, verfilmten, ausgehärteten und ggf. auch thermisch ausgehärteten Polymer-haltigen Beschichtungen ist näherungsweise aus Tabelle 11 ersichtlich. Alle erfindungsgemäßen Beschichtungen waren durchsichtig und farblos und zeigten einen leichten Seidenglanz, so daß der optische Charakter der metallischen Oberfläche praktisch unverändert erkennbar blieb.

Tabelle 12: Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen auf Galvalume<sup>®</sup> im Salzsprühtest nach ASTM B 117-73

	Flächen- korrosion nach 24 h in %	Flächen- korrosion nach 48 h in %	Flächen- korrosion nach 120 h in %	Flächen- korrosion nach 240 h in %	Flächen- korrosion nach 480 h in %

B 30	0	0	0	0	2
B 31	0	0	0	0	0
B 32	0	0	0	0	0
B 33	0	0	0	0	0
B 34	0	0	0	0	0
B 35	0	0	0	0	0
B 36	0	0	0	0	2
B 37	0	0	0	0	0
B 38	0	0	0	0	0
B 39	0	0	0	0	0
B 40	0	0	0	0	0
VB 10	2	5	10	15	20
B 41	0	0	2	2	5
VB 11	5	5	10	10	15
VB 12	10	30	50	100	entfällt
VB 13	10	30	50	100	entfällt

Tabelle 13: Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen auf feuerverzinkten Stahl der Qualität Z 250 im Salzsprühtest nach ASTM B 117-73

	Flächen- korrosion nach 24 h in %	Flächen- korrosion nach 48 h in %	Flächen- korrosion nach 120 h in %	Flächen- korrosion nach 240 h in %	Flächen- korrosion nach 480 h in %
B 30	0	0	5	15	30
B 31	0	0	2	10	20
B 32	0	0	2	10	20
B 33	0	0	2	10	20
B 34	0	0	2	10	20
B 35	0	0	20	10	20
B 36	0	0	5	15	30
B 37	0	0	5	15	30
B 38	0	0	50	10	20
B 39	0	0	10	20	30
B 40	0	0	10	20	30
VB 10	50	100	entfällt	entfällt	entfällt
B 41	0	2	5	10	40

- 100 -

VB 11	5	5	10	20	50
VB 12	50	100	entfällt	entfällt	entfällt
VB 13	50	100	Entfällt	Entfällt	entfällt

Tabelle 14: Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen Schwitzwasser-Konstantklima-Test nach DIN 50 017 KK und Stapeltest auf Galvalume®

5

	Schwitzwasser-Konstant-Klima-Test DIN 50 017 KK Flächenkorrosion nach 960 h in %	Schwitzwasser-Konstant-Klima-Test DIN 50 017 KK Flächenkorrosion nach 1920 h in %	Stapeltest Flächenkorrosion nach 28 Tagen in %	Stapeltest Kantenkorrosion nach 28 Tagen in mm
B 30	0	10	0	< 1
B 31	0	0	0	< 1
B 32	0	0	0	< 1
B 33	0	0	0	< 1
B 34	0	0	0	< 1
B 35	0	0	0	< 1
B 36	0	10	0	< 1
B 37	0	5	0	< 1
B 38	0	0	0	< 1
B 39	0	0	0	< 1
B 40	0	0	0	< 1
VB 10	10	40	100	vollständig korrodiert
B 41	0	5	0	2
VB 11	10	30	100	vollständig korrodiert
VB 12	30	40	100	vollständig korrodiert
VB 13	30	40	100	vollständig korrodiert

Tabelle 15: Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen Schwitzwasser-Konstantklima-Test nach DIN 50 017 KK und Stapeltest auf HDG

	Schwitzwasser-Konstant-klima-Test DIN 50 017 KK Flächenkorrosion nach 960 h in %	Schwitzwasser-Konstant-klima-Test DIN 50 017 KK Flächenkorrosion nach 1920 h in %	Stapeltest Flächenkorrosion nach 28 Tagen in %	Stapeltest Kantenkorrosion nach 28 Tagen in mm
B 30	0	10	< 5	3
B 31	0	0	< 2	< 1
B 32	0	0	< 2	< 1
B 33	0	0	< 2	< 1
B 34	0	0	< 2	< 1
B 35	0	0	< 2	< 1
B 36	0	10	< 2	< 1
B 37	0	5	< 2	< 1
B 38	0	0	< 2	< 1
B 39	0	0	< 2	< 1
B 40	0	0	< 2	< 1
VB 10	10	40	100	vollständig korrodiert
B 41	0	10	< 5	2
VB 11	10	30	100	vollständig korrodiert
VB 12	30	40	100	vollständig korrodiert
VB 13	30	40	100	vollständig korrodiert

Die kleinsten Werte der Korrosionstests der Tabellen 12 bis 15 geben die besten Resultate wieder. Im Vergleich zu den Beispielen 30 bis 40 zeigen die Vergleichsbeispiele 10 bis 13 deutlich schlechtere und Beispiel 41 ein  
5 wenig schlechtere Korrosionsschutzwerte der einschichtigen Oberflächenbehandlung im Vergleich zur zweischichtigen Oberflächenbehandlung.

Der Stapeltest wurde wie zuvor beschrieben ausgeführt.

Die mechanischen Prüfungen an Galvalume®-Bleichen bzw. bei HDG  
10 erfolgten in einer Prüfkammer nach DIN 50 017 KK über eine Prüfzeit von 4 Wochen. Danach wurde beurteilt, welche Art von Rost (Rotrost, Schwarzrost,

- Weißrost) sich im Kantenbereich entwickelt hatte und welcher prozentuale Flächenanteil hiervon betroffen ist. Außerdem wurde beurteilt, welche Art von Rost sich über die gesamte Oberfläche entwickelt hatte und wie groß der prozentuale korrodierte Flächenanteil auf der behandelten
- 5 Blechoberfläche ist. Galvalume®-Bleche korrodieren hierbei zunächst weiß bzw. schwarz und - wenn die Aluminium-Zink-Legierungsbeschichtung aufgebraucht bzw. bis auf das Stahlblech beschädigt ist - vergleichbar mit Stahl rot. Die Ergebnisse waren bei beiden Substratarten identisch.

10 Tabelle 16: Ergebnisse der mechanischen Prüfungen getestet auf Galvalume®-Blechen bzw. HDG

	Pendelhärte nach König, nach DIN 53 157	Dornbiegetest mit konischem Dorn von 3,2 mm bis 38 mm Durchmesser, nach DIN ISO 6860	Näpfchenzugtest nach Erichsen
B 30	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 31	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 32	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 33	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 34	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 35	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 36	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 37	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 38	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 39	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 40	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
VB 10	entfällt	Risse	gerissen, Abrieb
B 41	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
VB 11	entfällt	Risse	gerissen, Abrieb
VB 12	entfällt	Risse	gerissen, Abrieb
VB 13	entfällt	Risse	gerissen, Abrieb



Die Pendelhärte wurde über jeweils 5 Meßwerte gemittelt, wobei die Werte entsprechend auf- bzw. abgerundet wurden. Je niedriger die Pendelhärte ist, desto weicher ist der Film und üblicherweise ist dann auch die Haftung des Films auf der metallischen Oberfläche besser.

- 5 Die zähelastischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtung wurden so eingestellt, daß die Beschichtung weder zu weich, noch zu hart für den mechanischen Angriff der Werkzeuge während der Umformung ist. Dadurch bleibt eine weitgehend unbeschädigte Beschichtung nach der Umformung erhalten. Außerdem werden die Schnittkanten durch diese
- 10 zähelastischen Eigenschaften relativ gut geschützt, da die Beschichtung an den Schnittkanten nicht splittet und teilweise sogar auf die Schnittkante aufgezogen wird und dadurch einen erhöhten Kantenschutz erzielt.

- Der Dornbiegetest belegt die gute Flexibilität und die gute Haftung der Beschichtung zum metallischen Untergrund sowie ihre hervorragende
- 15 Umformbarkeit.

- Das Umformen erfolgte wie zuvor beschrieben mit einer Näpfchenzugmaschine der Fa. Erichsen, Modell 142-20, mit einer Niederhaltekraft von 2500 kp und mit einer Ziehkraft von 2 Mp. Aus den erfindungsgemäß behandelten Blechabschnitten aus Galvalume® wurden
- 20 Ronden von 60 mm Durchmesser ausgestanzt, die zu hutförmigen Näpfchen mit Krempe meistens ca. 15 bis 17 mm tief und mit einem Näpfchendurchmesser von ca. 35 mm gezogen wurden. Die guten Umformeigenschaften scheinen daher von dem Gehalt an organischer Substanz, insbesondere vom oxidierten Polyethylen, zu stammen und
- 25 werden durch den Gehalt an anorganischen Partikeln positiv beeinflusst.

Es wird erwartet, daß die an Galvalume®-Blechen und feuerverzinkten Blechen ausgeführten Versuche und ermittelten Ergebnisse auf Bleche, die mit AlSi-, ZnAl-, ZnFe-, ZnNi-, Al und andersartigen Zn-Beschichtungen

versehen sind, ohne Änderung der Verfahrensparameter übertragbar sind und zu nahezu gleichartigen Ergebnissen führen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung eines metallischen Bandes, wobei das Band bzw. ggf. die im folgenden Prozeß daraus hergestellten  
5 Bandabschnitte zuerst mit mindestens einer Korrosionsschutzschicht und danach mit mindestens einer Schicht einer lackähnlichen Polymer-haltigen Schicht überzogen wird/werden, wobei das Band nach dem Beschichten mit mindestens einer Korrosionsschutzschicht oder nach dem Beschichten mit mindestens einer Schicht einer lackähnlichen Beschichtung zu  
10 Bandabschnitten zerteilt wird, wobei die beschichteten Bandabschnitte dann umgeformt, gefügt oder/und mit mindestens einer (weiteren) lackähnlichen Schicht oder/und Lackschicht beschichtet werden, wobei die lackähnliche Beschichtung gebildet wird durch Beschichten der Oberfläche mit einer wässrigen Dispersion, die neben Wasser a) mindestens einen organischen  
15 Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthält, b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser und c) mindestens ein  
20 Gleitmittel oder/und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die mit mindestens einer Korrosionsschutzschicht beschichtete metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Partikel enthaltender Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird und ggf. zusätzlich ausgehärtet wird,  
25 wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist.

2. Verfahren zur Beschichtung eines metallischen Bandes, wobei das Band mit mindestens einer Schicht einer lackähnlichen Polymer-haltigen Schicht überzogen wird, ohne daß zuvor eine Korrosionsschutzschicht  
30 aufgebracht wird, wobei das Band nach dem Beschichten mit mindestens einer Schicht einer lackähnlichen Beschichtung zu Bandabschnitten zerteilt

- wird, wobei die beschichteten Bandabschnitte dann umgeformt, gefügt oder/und mit mindestens einer (weiteren) Schicht eines Lacks oder einer lackähnlichen Schicht beschichtet werden, wobei die lackähnliche Beschichtung ausgebildet wird durch Beschichten der Oberfläche mit einer
- 5 wässrigen Dispersion, die neben Wasser a) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthält, b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im
- 10 Bereich von 0,005 bis zu 0,3  $\mu\text{m}$  Durchmesser und c) mindestens ein Gleitmittel oder/und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die saubere metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Partikel enthaltender Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird und ggf.
- 15 zusätzlich ausgehärtet wird, wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Oberfläche von Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn, Zink oder Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn
- 20 oder/und Zink enthaltenden Legierungen beschichtet wird.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung weitgehend oder gänzlich von Chrom(VI)-Verbindungen frei ist.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der zu beschichtende Körper - insbesondere ein
- 25 Band oder Bandabschnitt - nach der Beschichtung umgeformt wird.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens ein organisches Lösemittel, mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet
- 30 als Silan, mindestens ein Vernetzungsmittel insbesondere auf Basis einer

basischen Verbindung oder/und mindestens eine Chrom(VI)-Verbindung enthält.

- 5 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner in der Form einer Lösung, Dispersion, Emulsion, Mikroemulsion oder/und Suspension vorliegt.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner mindestens ein Kunstharz ist, insbesondere ein Kunstharz auf Basis Acrylat, Ethylen, Polyester, Polyurethan, Siliconpolyester, Epoxid, Phenol, Styrol, Harnstoff-Formaldehyd, deren Derivate, Copolymere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ein Kunstharzgemisch oder/und Mischpolymerisat ist, das einen Gehalt an Kunstharz auf Basis Acrylat, Epoxid, Ethylen, Harnstoff-Formaldehyd, Phenol, Polyester, Polyurethan, Styrol oder/und Styrolbutadien enthält, aus dem während bzw. nach der Abgabe von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen ein organischer Film ausgebildet wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner Kunstharze oder/und Polymere bzw. Derivate, Copolymere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate auf der Basis von Acrylat, Epoxid, Phenol, Polyethylenimin, Polyurethan, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol, 25 Polyvinylpyrrolidon oder/und Polyasparaginsäure, insbesondere Copolymere mit einer Phosphor enthaltenden Vinylverbindung, enthält.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Molekulargewichte der Kunstharze, Copolymere, Polymere bzw. deren Derivate, Mischungen oder/und

Mischpolymerisate im Bereich von mindestens 1000 u, vorzugsweise von mindestens 5000 u, besonders bevorzugt von 20.000 bis 200.000 u betragen.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
5 gekennzeichnet, daß der pH-Wert des organischen Filmbildners in einer wässrigen Zubereitung ohne Zugabe weiterer Verbindungen im Bereich von 1 bis 12 liegt.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
10 gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner nur wasserlösliche Kunstharze oder/und Polymere enthält, insbesondere solche, die in Lösungen mit pH-Werten  $\leq 5$  stabil sind.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner Kunstharz oder/und Polymer enthält, die Carboxyl-Gruppen aufweisen.
- 15 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen der Kunstharze mit Ammoniak, mit Aminen wie z.B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit Alkalimetallverbindungen wie z.B. Natriumhydroxid stabilisiert sind.
- 20 16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung 0,1 bis 1000 g/L des organischen Filmbildners enthält, vorzugsweise 2 bis 600 g/L.
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
25 gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens ein teilhydrolysiertes oder gänzlich hydrolysiertes Silan enthält.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Aminosilan, ein Epoxysilan, ein Vinylsilan oder/und mindestens ein entsprechendes Siloxan enthalten ist.
- 5 19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an mindestens einem Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise 0,1 bis 50 g/L beträgt.
- 10 20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver, eine Dispersion oder eine Suspension wie z.B. ein Carbonat, Oxid, Silicat oder Sulfat zugesetzt wird, insbesondere kolloidale oder/und amorphe Partikel.
- 15 21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 8 nm bis 150 nm verwendet werden.
- 20 22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf Basis von mindestens einer Verbindung des Aluminiums, Bariums, Cers, Kalziums, Lanthans, Siliciums, Titans, Yttriums, Zinks oder/und Zirkoniums zugesetzt werden.
- 25 23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf Basis von Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Cerdioxid, Siliciumdioxid, Silicat, Titanoxid, Yttriumoxid, Zinkoxid oder/und Zirkonoxid zugesetzt werden.

24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung 0,1 bis 500 g/L der mindestens einen anorganischen Verbindung in Partikelform enthält.
25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, insbesondere auf Basis von Amin(en), vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin, mindestens ein leitfähiges Polymer oder/und mindestens ein Thiol.
26. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens ein Vernetzungsmittel auf Basis einer basischen Verbindung enthält, vorzugsweise mindestens eines auf Basis von Titan, Hafnium oder/und Zirkonium bzw. auf Basis von Carbonat oder Ammoniumcarbonat.
27. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung frei von anorganischen Säuren oder/und organischen Carbonsäuren ist.
28. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösemittel für die organischen Polymere mindestens ein wassermischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether bzw. N-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet wird, im Falle der Verwendung eines Lösemittelgemisches insbesondere eine Mischung aus mindestens einem langkettigen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und Butandiol mit Wasser, vorzugsweise jedoch nur Wasser ohne organisches Lösemittel.
29. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an organischem Lösemittel 0,1 bis 10 Gew.-% beträgt.



- 111 -

30. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Gleitmittel mindestens ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Polyethylene und Polypropylene verwendet wird, insbesondere ein oxidiertes Wachs.
- 5 31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzpunkt des als Gleitmittel eingesetzten Wachses im Bereich von 40 bis 160 °C liegt.
32. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein leitfähiges Polymer zugesetzt wird.
- 10 33. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein Photoinitiator zugesetzt wird, um eine Aushärtung durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung zu ermöglichen.
- 15 34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung teilweise durch aktinische Strahlung und teilweise durch Trocknung und Verfilmen bzw. thermische Vernetzung zur Aushärtung gebracht wird.
- 20 35. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung gegebenenfalls jeweils mindestens ein Biozid, einen Entschäumer, oder/und ein Netzmittel enthält.
36. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Zusammensetzung mit einem pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 12 eingesetzt wird.
- 25 37. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 50 °C auf die metallische Oberfläche aufgebracht wird.

38. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche bei der Applikation der Beschichtung auf Temperaturen im Bereich von 5 bis 120 °C gehalten wird.
- 5 39. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichtete metallische Oberfläche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 400 °C PMT (peak-metal-temperature) getrocknet wird.
- 10 40. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Bänder zu einem Coil aufgewickelt werden, ggf. nach einer Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C.
- 15 41. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung durch Aufwalzen, Fluten, Aufrakeln, Spritzen, Sprühen, Streichen oder Tauchen und ggf. durch nachfolgendes Abquetschen mit einer Rolle aufgetragen wird.
- 20 42. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Pendelhärte von 30 bis 190 s aufweist, gemessen mit einem Pendelhärteprüfer nach König nach DIN 53157.
- 25 43. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine derartige Flexibilität aufweist, daß beim Biegen über einen konischen Dorn bei einem Dornbiegetest weitestgehend nach DIN ISO 6860 für einen Dorn von 3.2 mm bis 38 mm Durchmesser - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - keine Risse länger als 2 mm entstehen, die bei der anschließenden Benetzung mit Kupfersulfat durch Farbumschlag infolge Kupferabscheidung auf der aufgerissenen metallischen Oberfläche erkennbar werden.

44. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf den getrockneten und ggf. auch ausgehärteten Film jeweils mindestens eine Beschichtung aus Lack, Polymeren, Farbe, Klebstoff oder/und Klebstoffträger aufgebracht wird.
- 5 45. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Metallteile, Bänder oder Bandabschnitte umgeformt, lackiert, mit Polymeren wie z.B. PVC beschichtet, bedruckt, beklebt, heißgelötet, geschweißt oder/und durch Clinchen oder andere Fügetechniken miteinander oder mit anderen  
10 Elementen verbunden werden.
46. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Band oder die Bandabschnitte nach dem Lackieren mit einer lackähnlichen Beschichtung ggf. geschnitten wird/werden und die lackierten Bandabschnitte beim Schneiden oder/und  
15 dann umgeformt und danach ggf. mit anderen Formteilen verbunden werden, insbesondere durch Börteln, Clinchen, Kleben, Schweißen oder/und ein anderes mechanisches Verbindungsverfahren.
47. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei oder drei  
20 Korrosionsschutzschichten nacheinander aufgebracht werden, von denen jede dieser zwei oder drei Schichten eine Korrosionsschutzschicht ausgewählt aus der Gruppe von Beschichtungen auf der Basis von jeweils Eisen-Kobalt, Nickel-Kobalt, mindestens einem Fluorid, mindestens einem komplexen Fluorid, insbesondere Tetrafluorid bzw.  
25 Hexafluorid, einer organischen Hydroxyverbindung, einem Phosphat, einem Phosphonat, einem Polymer, einer Seltenerdverbindung einschließlich Verbindungen von Lanthan und Yttrium, einem Silan/Siloxan, einem Silicat, Kationen von Aluminium, Magnesium oder/und mindestens einem Übergangsmetall ausgewählt aus der  
30 Gruppe von Chrom, Eisen, Hafnium, Kobalt, Mangan, Molybdän, Nickel,

Titan, Wolfram und Zirkon bzw. einer Beschichtung auf Basis von Nanopartikeln ist, aber ggf. noch mindestens eine weitere Korrosionsschutzschicht aufgebracht werden kann.

5 48. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Korrosionsschutzschicht in einem Auftrockenverfahren und daß die zweite Korrosionsschutzschicht in einem Auftrockenverfahren oder rinse-Verfahren aufgebracht wird.

10 49. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Korrosionsschutzschicht in einem rinse-Verfahren und daß die zweite Korrosionsschutzschicht in einem Auftrockenverfahren oder rinse-Verfahren aufgebracht wird.

15 50. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Korrosionsschutzschicht in einem Nachspülschritt aufgebracht wird, insbesondere nachdem zuvor die erste Korrosionsschutzschicht auf einer Verzinkungslinie aufgebracht wurde.

20 51. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Korrosionsschutzschicht in einem Auftrockenverfahren aufgebracht wird, insbesondere nachdem zuvor die erste Korrosionsschutzschicht auf einer Verzinkungslinie aufgebracht wurde.

25 52. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Oberflächen von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn, Zink oder Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn oder/und Zink enthaltende Legierungen beschichtet werden, insbesondere elektrolytisch verzinkte oder feuerverzinkte Oberflächen, beschichtet werden.

53. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit mindestens einer weitgehend oder gänzlich von

Chrom-Verbindungen freien Flüssigkeit, Lösung oder Suspension vor dem Beschichten mit mindestens einem Lack oder/und mit mindestens einer lackähnlichen Polymer-haltigen Schicht, die ggf. Polymere, Copolymere, Crosspolymere, Oligomere, Phosphonate, Silane oder/und Siloxane enthält, beschichtet wird.

54. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß kein Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer oder/und Nickel der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für die erste oder/und zweite Korrosionsschutzschicht zugegeben wird.

55. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß aufgrund der mindestens einen Korrosionsschutzschicht - im Vergleich zum Stand der Technik am Prioritätstag - mindestens eine der sonst üblichen Vorbehandlungsschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten eingespart werden kann, insbesondere eine Vorbehandlungs- und eine Lackschicht.

56. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten neben Wasser mindestens einen organischen Filmbildner enthält mit mindestens einem wasserlöslichen oder wasserdispersierten Polymer, Copolymer, Blockcopolymer, Crosspolymer, Monomer, Oligomer, deren Derivat(e), Mischung oder/und Mischpolymerisat.

57. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten neben Wasser einen Gesamtgehalt an Kationen, Tetrafluorokomplexen oder/und Hexafluorokomplexen von Kationen ausgewählt aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Hafnium,

Silicium, Aluminium und Bor oder/und freies oder anderweitig gebundenes Fluor, insbesondere 0,1 bis 15 g/L, bezogen auf  $F_6$ , vorzugsweise 0,5 bis 8 g/L  $F_6$  bzw. 0,1 bis 1000 mg/L freies Fluor.

58. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten neben Wasser einen Gesamtgehalt an freiem oder nicht an Tetra- bzw. Hexafluorokomplexe gebundenem Fluor, insbesondere 0,1 bis 1000 mg/L berechnet als freies Fluor, vorzugsweise 0,5 bis 200 mg/L, besonders bevorzugt 1 bis 150 mg/L.

59. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten neben Wasser mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,003 bis zu 1  $\mu m$  Durchmesser, vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis zu 0,2  $\mu m$  Durchmesser aufweist, insbesondere auf Basis von  $Al_2O_3$ ,  $BaSO_4$ , Seltenerdoxid(en), mindestens einer anderen Seltenerdverbindung,  $SiO_2$ , Silicat,  $TiO_2$ ,  $Y_2O_3$ , Zn, ZnO oder/und  $ZrO_2$ , vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 80 g/L, besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 50 g/L, ganz besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 2 bis 30 g/L.

60. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten bzw. lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens einen Korrosionsinhibitor ausgewählt aus der Gruppe von organischen Phosphatverbindungen, Phosphonatverbindungen, organischen Morpholin- und Thioverbindungen, Aluminaten, Manganaten, Titanaten

und Zirkonaten, vorzugsweise von Alkylmorpholin-Komplexen, organischen Al-, Mn-, Ti- oder/und Zr-Verbindungen insbesondere der olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, beispielsweise Ammoniumsalz von Carboxylsäuren wie chelatisiertem Milchsäuretitanat, 5 Triethanolamintitanat bzw. -zirkonat, Zr-4-Methyl- $\gamma$ -oxo-Benzin-Butansäure, Aluminium-Zirkonium-Carboxylat, Alkoxypropenolatotitanat bzw. -zirkonat, Titan- oder/und Zirkonacetat oder/und deren Derivate, Ti-/Zr-Ammonium-Carbonat.

61. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für 10 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten bzw. lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens eine Verbindung zur insbesondere langsamen Neutralisierung vergleichsweise saurer Gemische oder/und zum Korrosionsschutz ungeschützter bzw. 15 beschädigter Partien der metallischen Oberfläche enthält, vorzugsweise auf Basis von Carbonat oder Hydroxycarbonat oder leitfähigen Polymeren, besonders bevorzugt mindestens eine basische Verbindung mit Schichtstruktur wie z.B. Al-haltiges Hydroxy-Carbonat-Hydrat (Hydrotalcit).

62. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für 20 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten neben Wasser mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan enthält, insbesondere in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 50 g/L, vorzugsweise in einem 25 Gehalt im Bereich von 1 bis 30 g/L.

63. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für 30 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten neben Wasser oder/und

mindestens einem organischen Lösemittel mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan enthält, insbesondere in einem Gehalt im Bereich von 51 bis 1300 g/L.

5 64. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten, ggf. neben Wasser oder/und mindestens einem organischen Lösemittel, mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan enthält, insbesondere in einem  
10 Gehalt im Bereich von 0,1 bis 1600 g/L, vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 100 bis 1500 g/L.

65. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und  
15 lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner in der Form einer Lösung, Dispersion, Emulsion, Mikroemulsion oder/und Suspension enthält.

66. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
20 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als organischen Filmbildner mindestens ein Kunstharz enthält, insbesondere mindestens ein Kunstharz auf Basis Acrylat, Ethylen, Polyester, Polyurethan, Siliconpolyester, Epoxid, Phenol, Styrol, Styrolbutadien, Harnstoff-  
25 Formaldehyd, deren Derivate, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate.

67. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
30 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und



lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als organischen Filmbildner ein Kunstharzgemisch oder/und Mischpolymerisat enthält, das einen Gehalt an Kunstharz auf Basis Acrylat, Ethylen, Harnstoff-Formaldehyd, Polyester, Polyurethan, Styrol oder/und Styrolbutadien bzw. deren  
5 Derivate, Copolymere, Crosspolyme, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate enthält, aus dem während bzw. nach der Abgabe von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen ein organischer Film ausgebildet wird.

68. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
10 gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als organischen Filmbildner Kunstharze oder/und Polymere, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und  
15 Mischpolymerisate bzw. deren Derivate auf der Basis von Acrylat, Polyethylenimin, Polyurethan, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol, Polyvinylpyrrolidon oder/und Polyasparaginsäure enthält, insbesondere Copolymere mit einer Phosphor enthaltenden Vinylverbindung.

69. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
20 gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Kunstharz enthält, dessen Säurezahl im Bereich von 5 bis 250 liegt.

70. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
25 gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Kunstharze oder/und Polymere, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate bzw.  
30 deren Derivate enthält, deren Molekulargewichte im Bereich von

mindestens 1.000 u, vorzugsweise von mindestens 5.000 u bzw. von bis zu 500.000 u, besonders bevorzugt im Bereich von 20.000 bis 200.000 u liegen.

71. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
5 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Kunstharze oder/und Polymere, Blockcopolymere, Copolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate bzw.  
10 deren Derivate enthält, insbesondere auch auf Basis Pyrrolidon(en), insbesondere 0,1 bis 500 g/L, vorzugsweise 0,5 bis 30 oder 80 bis 250 g/L.

72. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
15 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner enthält, dessen pH-Wert in einer wässrigen Zubereitung ohne Zugabe weiterer Verbindungen im Bereich von 1 bis 12 liegt.

73. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
20 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner enthält, der nur wasserlösliche Kunstharze oder/und Polymere, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere,  
25 Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate bzw. deren Derivate enthält, insbesondere solche, die in Lösungen mit pH-Werten  $\leq 5$  stabil sind.

74. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
30 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und

lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner enthält, dessen Kunstharze oder/und Polymere, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate bzw. deren Derivate Carboxyl-  
5 Gruppen aufweisen.

75. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner  
10 enthält, bei dem die Säuregruppen der Kunstharze oder/und Polymere, Copolymere, Blockcopolymere, Crosspolymere, Monomere, Oligomere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate bzw. deren Derivate mit Ammoniak, mit Aminen wie z.B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit  
15 Alkalimetallverbindungen wie z.B. Natriumhydroxid stabilisiert sind.

76. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten 0,1 bis 200 g/L und bevorzugt  
20 0,3 bis 50 g/L des organischen Filmbildners enthält.

77. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten 100 bis 2000 g/L und  
25 bevorzugt 300 bis 1800 g/L des organischen Filmbildners enthält.

78. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen Anteil an Monomeren,  
30 insbesondere im Bereich von mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise von

mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 40 Gew.-%, enthält.

79. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
5 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten 0,1 bis 50 g/L an Kationen, Tetrafluorokomplexen oder/und Hexafluorokomplexen von Kationen ausgewählt aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Hafnium, Silicium, Aluminium und Bor enthält.

10 80. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens eine  
15 metallorganische Verbindung, insbesondere mit einem Gehalt an Titan oder/und Zirkonium, enthält.

81. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen Gehalt an mindestens  
20 einem Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan in der wässrigen Zusammensetzung enthält, vorzugsweise in einem Bereich von 0,2 bis 40 g/L, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 10 g/L.

82. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
25 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens ein teilhydrolysiertes Silan, mindestens ein gänzlich hydrolysiertes Silan oder/und mindestens ein Siloxan enthält.

83. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens ein  
5 teilhydrolysiertes oder/und nicht hydrolysiertes Silan enthält, insbesondere bei einem Gehalt an Silan von mehr als 100 g/L, besonders bevorzugt bei einem Gehalt an Silan von mehr als 1000 g/L.

84. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
10 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten jeweils mindestens ein Acyloxysilan, ein Alkylsilan, ein Aminosilan, ein Bis-Silyl-Silan, ein Epoxysilan, ein Fluoroalkylsilan, ein Glycidoxysilan, ein Isocyanato-Silan, ein Mercapto-Silan, ein (Meth)acrylato-Silan, ein Mono-Silyl-Silan, ein  
15 Multi-Silyl-Silan, ein Schwefel enthaltendes Silan, ein Ureidosilan, ein Vinylsilan oder/und mindestens ein entsprechendes Siloxan enthält.

85. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und  
20 lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver, eine Dispersion oder eine Suspension wie z.B. ein Carbonat, Oxid, Silicat oder Sulfat zugesetzt wird, insbesondere kolloidale oder amorphe Partikel.

86. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
25 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 4 nm bis 150 nm zugesetzt werden, insbesondere im Bereich von 10 bis  
30 120 nm.

87. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf Basis von mindestens einer Verbindung des Aluminiums, Bariums, Cers, Kalziums, Lanthans, Siliciums, Titans, Yttriums, Zinks oder/und Zirkoniums zugesetzt werden.
88. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten 0,1 bis 300 g/L der mindestens einen anorganischen Verbindung in Partikelform enthält.
89. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als organisches Lösemittel für die organischen Polymere mindestens einen wassermischbaren oder/und wasserlöslichen Alkohol, einen Glykolether bzw. ein Pyrrolidon wie z.B. N-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet wird, im Falle der Verwendung eines Lösemittelgemisches insbesondere eine Mischung aus mindestens einem langkettigen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und Butandiol mit Wasser, vorzugsweise jedoch nur Wasser ohne organisches Lösemittel.
90. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen Gehalt an organischem Lösemittel im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% enthält.
91. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für

mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten als Gleitmittel mindestens ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Polyethylene und Polypropylene enthält, insbesondere ein oxidiertes Wachs.

5 92. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten ein Wachs als Gleitmittel  
10 enthält, dessen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 160 °C liegt, vorzugsweise 0,1 bis 100 g/L, besonders bevorzugt 20 bis 40 g/L bzw. 0,1 bis 10 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 6 g/L, beispielsweise ein kristallines Polyethylenwachs.

93. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
15 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens eine Seltenerdelement-Verbindung enthält, insbesondere mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe aus Chlorid, Nitrat, Sulfat, Sulfamat sowie Komplexen z.B. mit einem Halogen oder mit einer  
20 Aminocarboxylsäure, insbesondere Komplexen mit EDTA, NTA oder HEDTA, wobei auch Scandium, Yttrium und Lanthan als Seltenerdelemente angesehen werden.

94. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
25 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten eine Seltenerdelement-Verbindung von oder/und mit Cer enthält, insbesondere in einer Mischung mit anderen Seltenerdelementen, z.B. mindestens teilweise auf der Basis von Mischmetall.

95. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens ein  
 5 Oxidationsmittel, insbesondere ein Peroxid, mindestens einen Beschleuniger oder/und mindestens einen Katalysator, vorzugsweise eine Verbindung bzw. Ionen von Bi, Cu oder/und Zn, enthält.

96. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
 10 mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Mono-, Bis- und Multi-Silanen enthält, insbesondere:

- Mono-Silane der allgemeinen Formel  $\text{SiX}_m\text{Y}_{4-m}$   
 15 mit  $m = 1$  bis 3, vorzugsweise  $m = 2$  bis 3,  
 mit  $X =$  Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy oder/und Propoxy, und  
 mit  $Y$  als einer funktionellen organischen Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von Acyloxy, Alkyl, Acrylat, Amino, Epoxy, Fluoroalkyl, Glycidoxy, Harnstoff, Isocyanat, Mercapto, Methacrylat oder/und Vinyl  
 20 bzw. deren Derivate,

- Bis-Silane der allgemeinen Formel  $\text{Y}_{3-p}\text{X}_p\text{-Si-Z-Si-X}_n\text{Y}_{3-n}$   
 mit  $p$  und  $n = 1$  bis 3 gleich oder verschieden,  
 mit  $X =$  Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy oder/und Propoxy,  
 mit  $Y$  als funktionellen organischen Gruppen ausgewählt aus der  
 25 Gruppe von Acyloxy, Alkyl, Acrylat, Amino, Epoxy, Fluoroalkyl, Glycidoxy, Harnstoff, Isocyanat, Mercapto, Methacrylat und Vinyl bzw. deren Derivate,  
 mit  $Z$  ausgewählt aus der Gruppe von  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  mit  $n = 2$  bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt, von einfach ungesättigte Alkylketten der  
 30 allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  mit  $n = 2$  bis 20 jeweils verzweigt oder



5 unverzweigt, von zweifach oder/und mehrfach ungesättigten Alkyl-Verbindungen der allgemeinen Formeln  $C_nH_{2n-4}$  mit  $n = 4$  bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt,  $C_nH_{2n-6}$  mit  $n = 6$  bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt bzw.  $C_nH_{2n-8}$  mit  $n = 8$  bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt, von Ketonen, Monoalkylaminen, NH und Schwefel  $S_q$  mit  $q = 1$  bis 20,

10 - Multi-Silane der allgemeinen Formel  $Y_{3-p}X_p-Si-Z'-Si-X_nY_{3-n}$  mit  $p$  und  $n = 1$  bis 3 gleich oder verschieden, mit  $X =$  Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy oder/und Propoxy, mit  $Y$  als funktionellen organischen Gruppen ausgewählt aus der Gruppe von Acyloxy, Alkyl, Acrylat, Amino, Epoxy, Fluoroalkyl, Glycidox, Harnstoff, Isocyanat, Mercapto, Methacrylat, Mono/Bis/Multi-Silyl und Vinyl bzw. deren Derivate und mit  $Z' = N-Si-X_rY_{3-r}$  mit  $r = 1$  bis 3 bzw. Schwefel  $S_q$  mit  $q =$  15 1 bis 20,

20 - Multi-Silane der allgemeinen Formel  $Y_{3-p}X_p-Si-Z''-Si-X_nY_{3-n}$  mit  $p$  und  $n = 1$  bis 3 gleich oder verschieden, mit  $X =$  Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy oder/und Propoxy, mit  $Y$  als funktionellen organischen Gruppen ausgewählt aus der Gruppe von Acyloxy, Alkyl, Acrylat, Amino, Epoxy, Fluoroalkyl, Glycidox, Harnstoff, Isocyanat, Mercapto, Methacrylat, Mono/Bis/Multi-Silyl und Vinyl bzw. deren Derivate und mit  $Z'' = -R-C[(SiX_sY_{3-s})(SiX_tY_{3-t})]-R'$  bzw. Schwefel  $S_q$  mit  $q = 1$  bis 20,

25 mit  $s$  und  $t = 1$  bis 3 gleich oder verschieden, mit  $R$  und  $R'$  gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe von  $C_nH_{2n}$  mit  $n = 2$  bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt, von einfach ungesättigte Alkylketten der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-2}$  mit  $n = 2$  bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt, von zweifach oder/und 30 mehrfach ungesättigten Alkyl-Verbindungen der allgemeinen Formeln  $C_nH_{2n-4}$  mit  $n = 4$  bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt,  $C_nH_{2n-6}$  mit

n = 6 bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt bzw.  $C_nH_{2n-8}$  mit n = 8  
bis 20 jeweils verzweigt oder unverzweigt, von Ketonen,  
Monoalkylaminen und NH,

- 5 wobei die Silane jeweils hydrolysiert, teilhydrolysiert oder/und nicht  
hydrolysiert in einer Lösung, Emulsion oder/und Suspension vorliegen  
können.

97. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
10 gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
mindestens eine der Korrosionsschutzschichten mindestens eine  
Verbindung des Typs XYZ,  $X^*Y^*Z^*$  oder/und  $X^*Y^*Z^*Y^*X^*$  enthält,  
wobei Y eine organische Gruppe mit 2 bis 50 C-Atomen ist,  
wobei X und Z gleich oder verschieden eine OH-, SH-,  $NH_2$ -,  $NHR'$ -, CN-,  
15  $CH=CH_2$ -, OCN-, CONHOH-, COOR'-, Acrylsäureamid-, Epoxy-,  
 $CH_2=CR''$ -COO-, COOH-,  $HSO_3$ -,  $HSO_4$ -,  $(OH)_2PO$ -,  $(OH)_2PO_2$ -,  
 $(OH)(OR')PO$ -,  $(OH)(OR')PO_2$ -,  $SiH_3$ - oder/und eine  $Si(OH)_3$ -Gruppe sind,  
wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist,  
wobei R'' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und  
20 wobei die Gruppen X und Z jeweils an die Gruppe Y in ihrer Endstellung  
gebunden sind,  
wobei Y\* eine organische Gruppe mit 1 bis 30 C-Atomen ist,  
wobei X\* und Z\* gleich oder verschieden eine OH-, SH-,  $NH_2$ -,  $NHR'$ -,  
CN-,  $CH=CH_2$ -, OCN-, CONHOH-, COOR'-, Acrylsäureamid-, Epoxy-,  
25  $CH_2=CR''$ -COO-, COOH-,  $HSO_3$ -,  $HSO_4$ -,  $(OH)_2PO$ -,  $(OH)_2PO_2$ -,  
 $(OH)(OR')PO$ -,  $(OH)(OR')PO_2$ -,  $SiH_3$ -,  $Si(OH)_3$ -,  $>N-CH_2-PO(OH)_2$ -  
oder/und eine  $-N-[CH_2-PO(OH)_2]_2$ -Gruppe sind,  
wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und  
wobei R'' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist.

30

98. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für

mindestens eine der Korrosionsschutzschichten mindestens eine Verbindung des Typs XYZ enthält, wobei X eine  $\text{COOH-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $(\text{OH})_2\text{PO-}$ ,  $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$ ,  $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO-}$  oder  $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$ -Gruppe ist, wobei Y eine organische Gruppe R ist, die 2 bis 50 C-Atome enthält, von  
 5 denen mindestens 60 % dieser C-Atome als  $\text{CH}_2$ -Gruppen vorliegen, wobei Z eine  $\text{OH-}$ ,  $\text{SH-}$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NHR}'$ -,  $\text{CN-}$ ,  $\text{CH=CH}_2^-$ ,  $\text{OCN-}$ , Epoxy-,  $\text{CH=CR}''\text{-COOH-}$ , Acrylsäureamid-,  $\text{COOH-}$ ,  $(\text{OH})_2\text{PO-}$ ,  $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$ ,  $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO-}$  oder  $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$ -Gruppe ist, wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist  
 10 und wobei R'' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, vorzugsweise insgesamt 0,01 bis 10 g/L, vorzugsweise 0,05 bis 5 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,08 bis 2 g/L.

99. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung des Typs XYZ,  $\text{X}^*\text{Y}^*\text{Z}^*$  oder/und  $\text{X}^*\text{Y}^*\text{Z}^*\text{Y}^*\text{X}^*$  geeignet ist, selbst anordnende Moleküle auszubilden, die eine Schicht dieser selbst anordnenden Moleküle insbesondere auf der metallischen Oberfläche formen können, vorzugsweise eine monomolekulare Schicht.  
 20

100. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten mindestens eine der folgenden Verbindungen des Typs XYZ,  $\text{X}^*\text{Y}^*\text{Z}^*$  oder/und  $\text{X}^*\text{Y}^*\text{Z}^*\text{Y}^*\text{X}^*$  enthält:  
 25

1-Phosphonsäure-12-mercaptododecan,  
 1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)dodecan,  
 1-Phosphonsäure-12-dodecen,  
 p-Xylylen-diphosphonsäure,  
 30 1,10-Decandiphosphonsäure,  
 1,12-Dodecandiphosphonsäure,  
 1,14-Tetradecandiphosphonsäure,

- 1-Phosphorsäure-12-hydroxydodecan,  
 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)dodecan,  
 1-Phosphorsäure-12-dodecen,  
 1-Phosphorsäure-12-mercaptododecan,  
 5    1,10-Decandiphosphorsäure,  
      1,12-Dodecandiphosphorsäure,  
      1,14-Tetradecandiphosphorsäure,  
      p,p'-Biphenyldiphosphorsäure,  
      1-Phosphorsäure-12-Acryloyldodecan,  
 10    1,8-Octandiphosphonsäure,  
      1,6-Hexandiphosphonsäure,  
      1,4-Butandiphosphonsäure,  
      1,8-Octandiphosphorsäure,  
      1,6-Hexandiphosphorsäure,  
 15    1,4-Butandiphosphorsäure,  
      Aminotrimethylenphosphonsäure,  
      Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure,  
      Hexamethylendiamintetramethylenphosphonsäure,  
      Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure,  
 20    2-Phosponbutan-1,2,4-tricarboxylsäure.
101. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
 gekennzeichnet, daß mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw.  
 Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten  
 25    oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Phosphat und Zink,  
      ggf. auch Mangan, Nickel oder/und Kupfer, enthält.
102. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
 gekennzeichnet, daß mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw.  
 30    Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten  
      oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten 0,2 bis kleiner 50 g/L

Zinkionen, 0,5 bis 45 g/L Manganionen und 2 bis 300 g/L Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$ , enthält.

103. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
5 gekennzeichnet, daß mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Phosphat enthält, vorzugsweise auf Basis Zn oder ZnMn, ggf. mit einem Nickelgehalt.

10 104. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten Phosphat, Fluorid, Tetrafluorid oder/und Hexafluorid enthält.

15 105. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten  
20 Phosphonat, Tetrafluorid oder/und Hexafluorid enthält.

106. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten,  
25 Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner, Fluorid, Tetrafluorid, Hexafluorid oder/und mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform und ggf. mindestens ein Silan enthält.

30 107. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten,

Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen Zusatzstoff ausgewählt aus der Gruppe von organischen Bindemitteln, Bioziden, Entschäumern, Korrosionsinhibitoren, Haftvermittlern, Netzmitteln, Photoinitiatoren und Polymerisationsinhibitoren enthält.

5

108. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten  
10 mindestens einen Füllstoff oder/und ein Pigment, insbesondere mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment, ausgewählt aus der Gruppe von Farbstoffen, Farbpigmenten, Graphit, Graphit-Glimmerpigmenten, Oxiden wie Eisenoxiden, Phosphaten, Phosphiden wie Eisenphosphiden, Ruß und Zink enthält.

15

109. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Auftrag einer Korrosionsschutzschicht, Lackschicht oder lackähnlichen Polymer-haltigen Schicht eine aktivierende Behandlung aufgebracht wird.

20

110. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Auftrag einer Korrosionsschutzschicht, Lackschicht oder lackähnlichen Polymer-haltigen Schicht eine Nachspülung oder/und Passivierung aufgebracht wird.

25

111. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Flüssigkeiten, Lösungen bzw. Suspensionen für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen organischen Filmbildner enthält, der nach dem Aufbringen auf dem  
30 metallischen Substrat durch Wärme oder/und aktinische Strahlung -

insbesondere durch Elektronen-, UV- oder/und Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts - ausgehärtet wird.

112. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
5 gekennzeichnet, daß mindestens eine der Korrosionsschutzschichten,  
Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten vor  
dem Kleben, Schweißen oder/und Umformen nur teilweise ausgehärtet  
wird und erst nach dem Kleben, Schweißen oder/und Umformen gänzlich  
10 ausgehärtet wird, wobei das erste Aushärten vor dem Kleben, Schweißen  
oder/und Umformen durch aktinische Strahlung - insbesondere durch  
Elektronen-, UV- oder/und Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts -  
erfolgt und das zweite Aushärten nach dem Kleben, Schweißen oder/und  
Umformen vorzugsweise thermisch - insbesondere durch  
Strahlungswärme oder/und Warmluft - erfolgt.

15

113. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und  
lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten einen pH-Wert im Bereich von  
20 0,5 bis 12 aufweist.

114. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und  
25 lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten bei einer Temperatur im  
Bereich von 5 bis 95 °C, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 50 °C, auf  
die jeweilige Oberfläche aufgebracht wird.

115. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
30 gekennzeichnet, daß das Substrat oder/und die jeweilige Oberfläche bei  
der Applikation der Korrosionsschutzschicht(en) auf Temperaturen im  
Bereich von 5 bis 120 °C gehalten wird.

116. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichtete metallische Oberfläche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 400 °C PMT (peak-metal-temperature) getrocknet wird.

117. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Bänder zerschnitten oder zu einem Coil aufgewickelt werden, ggf. nach einer Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 10 bis 70 °C.

118. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zerteilten Bänder im Randbereich nach dem Pressen, Schneiden oder/und Stanzen mit einem vorübergehend aufgebracht, wieder zu entfernenden oder mit einem permanent schützenden Überzug beschichtet werden, z.B. mindestens eine Beschichtung auf Basis von Trockenschmierstoff, Phosphat, Hexafluorid, lackähnlicher Beschichtung oder/und Lack.

119. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten durch Aufwalzen, Fluten, Aufrakeln, Spritzen, Sprühen, Streichen oder Tauchen und ggf. durch nachfolgendes Abquetschen mit einer Rolle aufgetragen wird.

120. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für mindestens eine der Korrosionsschutzschichten, Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten jeweils aufgetragene Beschichtung auf ein Schichtgewicht im Bereich von 0,0005 mg/m<sup>2</sup> bis 150 g/m<sup>2</sup> eingestellt wird, vorzugsweise im Bereich von 0,0008 mg/m<sup>2</sup> bis



30 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 mg/m<sup>2</sup> bis 10 g/m<sup>2</sup>, insbesondere im Bereich von 1 bis 6 g/m<sup>2</sup>.

121. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
5 gekennzeichnet, daß auf den teilweise oder gänzlich ausgehärteten Film  
jeweils mindestens eine Beschichtung aus Lack bzw. aus einer  
lackähnlichen, Polymer-haltigen Beschichtung aufgebracht wird, wobei  
die erste Lackschicht bzw. lackähnliche Polymer-haltige Schicht eine  
Beschichtung im wesentlichen aus einem Primer, einem dünn (d.h. im  
10 Bereich von 0,1 bis 10 µm) aufgetragenen, organische Polymere  
enthaltenden Material, einem Reaktionsprimer, einem Shop Primer oder  
einem Wash Primer bestehen kann.

122. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
15 gekennzeichnet, daß auf das zumindest teilweise lackierte bzw.  
lackähnlich mit einer Polymer-haltigen Schicht beschichtete Band oder  
auf den zumindest teilweise lackierten bzw. lackähnlich mit einer  
Polymer-haltigen Schicht beschichteten Bandabschnitt jeweils  
mindestens eine Beschichtung aus Lack, einem Gemisch aus oder mit  
20 Polymeren, Farbe, Klebstoff oder/und Klebstoffträger aufgebracht wird.

123. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, daß die saubere oder gereinigte und ggf. aktivierte  
metallische Oberfläche mit der Flüssigkeit, Lösung bzw. Suspension für  
25 eine der Korrosionsschutzschichten in Kontakt gebracht und mindestens  
ein ggf. auch Partikel enthaltender Film auf der metallischen Oberfläche  
ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird und ggf. zusätzlich  
ausgehärtet wird, wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film  
jeweils eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 100 µm aufweisen  
30 kann, insbesondere einen Film mit einer Schichtdicke im Bereich von 5  
bis zu 50 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis zu 30 µm.

124. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Lackschicht als Grundierung oder eine lackähnliche Polymer-haltige Schicht als Pretreatment-Primer, Primer, Primer als Ersatz des kathodischen Tauchlacks, Gleitprimer, Reaktionsprimer, Schweißprimer, Wash Primer, Klarlack oder/und Topcoat, ggf. anstelle einer Grundierung, aufgebracht wird.
125. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Lackschichten oder/und lackähnlichen Polymer-haltigen Schichten durch Wärme oder/und aktinische Strahlung, insbesondere durch UV-Strahlung, ausgehärtet wird.
126. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Bänder oder Bandabschnitte umgeformt, lackiert, mit Polymeren wie z.B. PVC beschichtet, bedruckt, beklebt, heißgelötet, geschweißt oder/und durch Clinchen oder andere Fügetechniken miteinander oder mit anderen Elementen verbunden werden.
127. Wässrige Zusammensetzung zur Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung jener Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung neben Wasser
- a) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthält,
  - b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser,

- 137 -

- c) mindestens ein Gleitmittel oder/und mindestens einen Korrosionsinhibitor,
- d) ggf. mindestens ein organisches Lösemittel,
- e) ggf. mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan,
- 5 f) ggf. mindestens ein Vernetzungsmittel insbesondere auf Basis einer basischen Verbindung und
- g) ggf. mindestens eine Chrom(VI)-Verbindung enthält.

128. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 126 beschichteten Substrate wie z.B.  
10 einem Draht, einem Band oder einem Teil, dadurch gekennzeichnet, daß das zu beschichtende Substrat eine Drahtwicklung, ein Drahtgeflecht, ein Stahlband, ein Blech, eine Verkleidung, eine Abschirmung, eine Karosserie oder ein Teil einer Karosserie, ein Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, eine Abdeckung, ein  
15 Gehäuse, eine Lampe, eine Leuchte, ein Ampelelement, ein Möbelstück oder Möbelement, ein Element eines Haushaltsgeräts, ein Gestell, ein Profil, ein Formteil komplizierter Geometrie, ein Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, eine Stoßstange, ein Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, ein Fenster-, Tür- oder  
20 Fahrradrahmen oder ein Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell ist.

129. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 126 hergestellten Produkte im Fahrzeugbau, insbesondere in der Automobilserienfertigung, für die Herstellung von  
25 Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Fahrzeug-, Luftfahrt- oder Raumfahrtindustrie; als Blech, Verkleidung, Karosserie oder Teil einer Karosserie, als Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, als Abdeckung, Profil,

Formteil komplizierter Geometrie, Stoßstange, Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/11737

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/00 C09D5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 5 905 105 A (RIVERA JOSEB ET AL) 18 May 1999 (1999-05-18)</p> <p>column 4, line 26-29; claims 1,7 column 7, paragraphs 1,2 column 8, line 29-48</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	<p>2-5, 7-14, 20-25, 28, 36-41, 56,59, 65-68, 70, 72-74, 85-88, 107,108, 113-117, 119,127, 128</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2002

Date of mailing of the international search report

29/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/11737

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 344 717 A (KAWASAKI STEEL CO) 6 December 1989 (1989-12-06)	127
A	page 4, line 12-58  page 5, line 4-21 page 12, line 18-25; claims 1,3,6; table 1 -----	1,128, 129
X	EP 0 551 568 A (BASF CORP) 21 July 1993 (1993-07-21) abstract	127
A	page 4, line 1-11 page 5, line 23-32; claim 15; table 1 page 4, line 38-40  -----	2,128, 129
A	US 5 700 523 A (JOSÉ B. RIVERA) 23 December 1997 (1997-12-23) column 2, line 14-25 column 4, line 13-41 -----	1,127

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/11737

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5905105	A	18-05-1999	AT 200505 T	15-04-2001
			AU 5733594 A	22-06-1994
			DE 69330138 D1	17-05-2001
			DE 69330138 T2	31-10-2001
			EP 0672084 A1	20-09-1995
			WO 9412570 A1	09-06-1994
			US 5804652 A	08-09-1998
			US 5859106 A	12-01-1999
			US 5859107 A	12-01-1999
EP 0344717	A	06-12-1989	JP 1301332 A	05-12-1989
			JP 2511497 B2	26-06-1996
			JP 1301333 A	05-12-1989
			AU 606804 B2	14-02-1991
			AU 3591389 A	19-07-1990
			CA 1328582 A1	19-04-1994
			DE 68911991 D1	17-02-1994
			DE 68911991 T2	21-04-1994
			EP 0344717 A2	06-12-1989
			KR 9109984 B1	09-12-1991
			US 5061575 A	29-10-1991
			JP 2043040 A	13-02-1990
EP 0551568	A	21-07-1993	US 5262464 A	16-11-1993
			AT 156505 T	15-08-1997
			DE 69221459 D1	11-09-1997
			DE 69221459 T2	12-03-1998
			DK 551568 T3	09-03-1998
			EP 0551568 A2	21-07-1993
			ES 2108722 T3	01-01-1998
US 5700523	A	23-12-1997	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11737

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C09D5/00 C09D5/08

Nach: internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 5 905 105 A (RIVERA JOSEB ET AL)          18. Mai 1999 (1999-05-18)</p> <p>Spalte 4, Zeile 26-29; Ansprüche 1,7          Spalte 7, Absätze 1,2          Spalte 8, Zeile 29-48</p> <p>---          -/--</p>	<p>2-5,          7-14,          20-25,          28,          36-41,          56,59,          65-68,          70,          72-74,          85-88,          107,108,          113-117,          119,127,          128</p>

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/01/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11737

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 344 717 A (KAWASAKI STEEL CO) 6. Dezember 1989 (1989-12-06)	127
A	Seite 4, Zeile 12-58  Seite 5, Zeile 4-21 Seite 12, Zeile 18-25; Ansprüche 1,3,6; Tabelle 1	1,128, 129
X	EP 0 551 568 A (BASF CORP) 21. Juli 1993 (1993-07-21) Zusammenfassung Seite 4, Zeile 1-11 Seite 5, Zeile 23-32; Anspruch 15; Tabelle 1	127
A	Seite 4, Zeile 38-40	2,128, 129
A	US 5 700 523 A (JOSÉ B. RIVERA) 23. Dezember 1997 (1997-12-23) Spalte 2, Zeile 14-25 Spalte 4, Zeile 13-41	1,127

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11737

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5905105 A	18-05-1999	AT 200505 T	15-04-2001
		AU 5733594 A	22-06-1994
		DE 69330138 D1	17-05-2001
		DE 69330138 T2	31-10-2001
		EP 0672084 A1	20-09-1995
		WO 9412570 A1	09-06-1994
		US 5804652 A	08-09-1998
		US 5859106 A	12-01-1999
		US 5859107 A	12-01-1999
EP 0344717 A	06-12-1989	JP 1301332 A	05-12-1989
		JP 2511497 B2	26-06-1996
		JP 1301333 A	05-12-1989
		AU 606804 B2	14-02-1991
		AU 3591389 A	19-07-1990
		CA 1328582 A1	19-04-1994
		DE 68911991 D1	17-02-1994
		DE 68911991 T2	21-04-1994
		EP 0344717 A2	06-12-1989
		KR 9109984 B1	09-12-1991
		US 5061575 A	29-10-1991
		JP 2043040 A	13-02-1990
EP 0551568 A	21-07-1993	US 5262464 A	16-11-1993
		AT 156505 T	15-08-1997
		DE 69221459 D1	11-09-1997
		DE 69221459 T2	12-03-1998
		DK 551568 T3	09-03-1998
		EP 0551568 A2	21-07-1993
		ES 2108722 T3	01-01-1998
US 5700523 A	23-12-1997	KEINE	